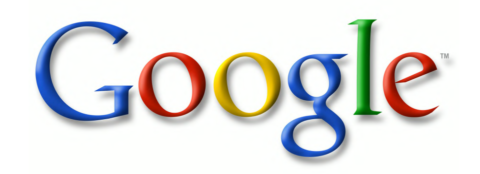
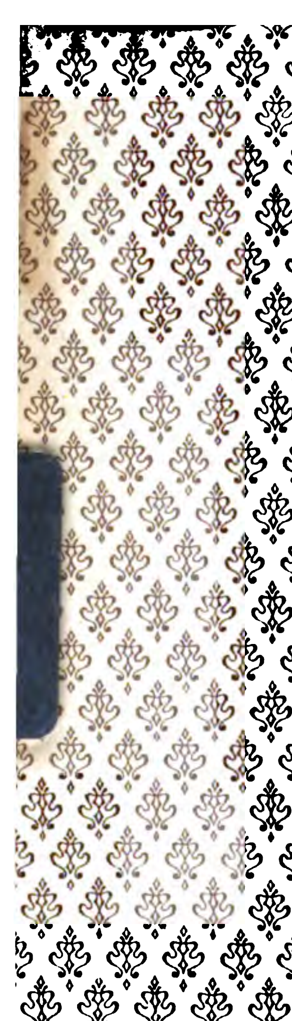
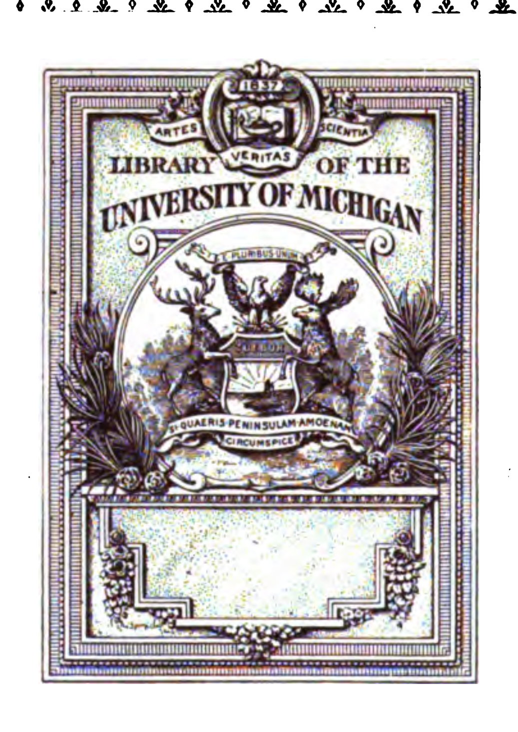
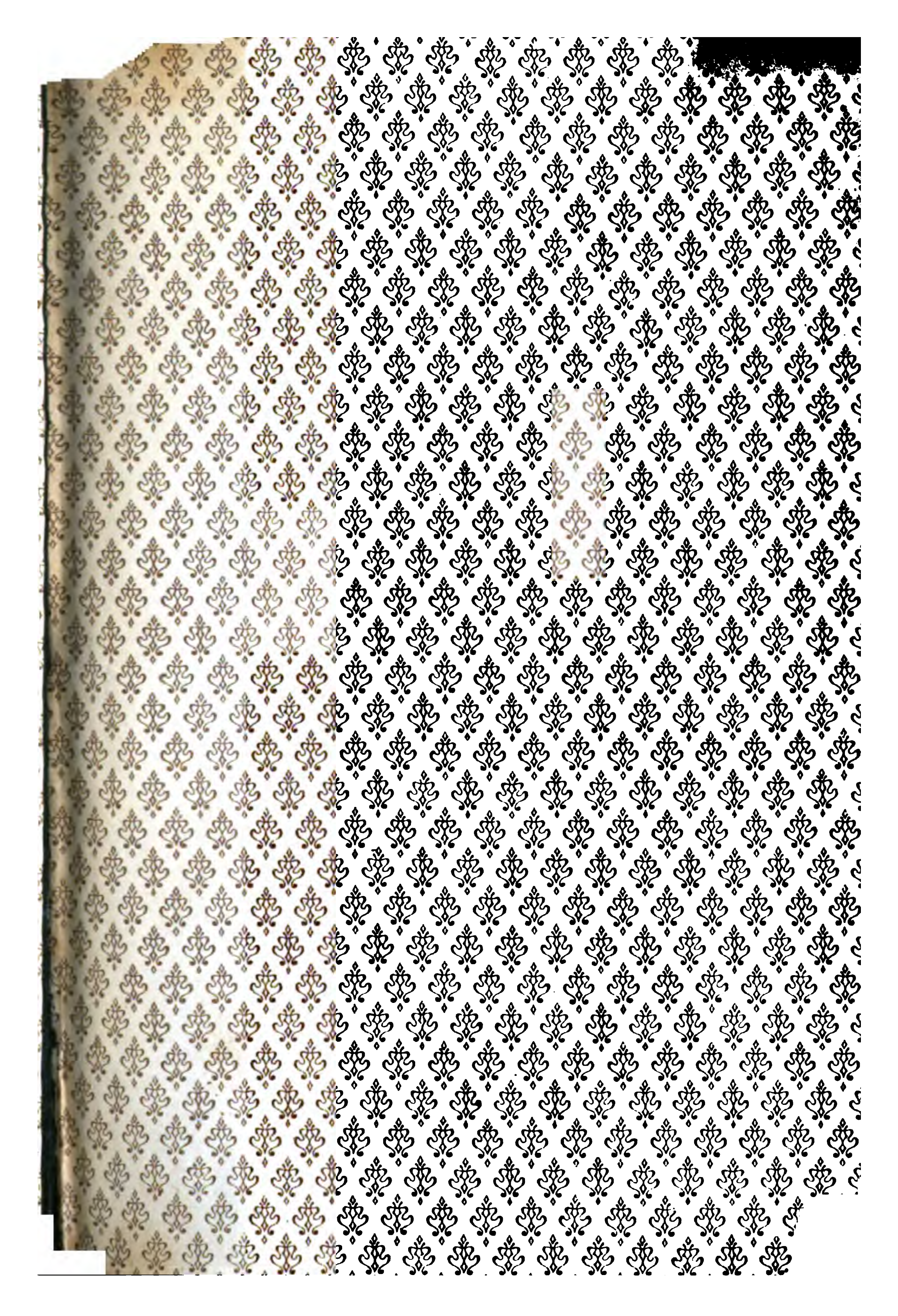
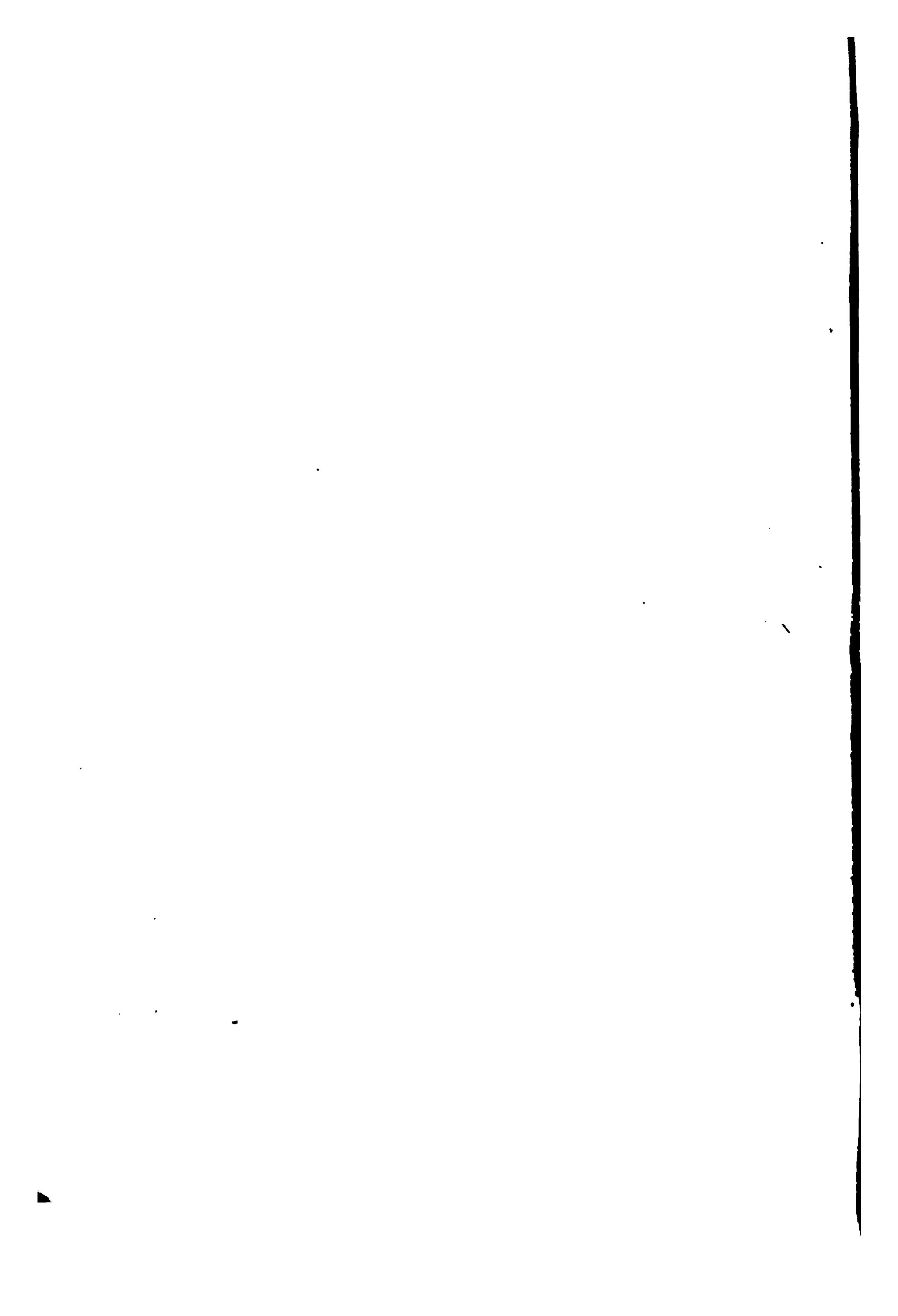


1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE





Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

Bericht

über die

Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften

Für 1901

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1907

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Teile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und **H. Kopp**

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

W. Kerp und **J. Troeger**

Für 1901

Erster Teil

Allgemeine und physikalische Chemie, anorganische Chemie mit Einschluß der Analyse anorganischer Körper

---

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1907

Inhaltsverzeichnis des ersten Teiles.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Allgemeines. Allgemeine Theorien und Atomtheorie.

Stöchiometrie der Gase und Flüssigkeiten.

Stöchiometrie der Lösungen.

Stöchiometrie fester Körper. Feste Lösungen und Mischungen.

Thermometrie. Thermochemie. Thermodynamik.

Lichtabsorption. Brechung. Spektrochemie.

Optische Drehung. Racemie.

Luminescenz. Photochemie. Photographie.

Radioaktivität. Kathodenstrahlen. Elektronentheorie. Radioaktivität.

Elektrochemie. Elektrolyse.

Löslichkeit.

Chemisches Gleichgewicht. Phasenregel.

Chemisches Gleichgewicht. Massenwirkung.

Reaktionsgeschwindigkeit. Katalyse.

Anorganische Chemie.

Allgemeine analytische Methoden.

Apparate für Extraktion, Destillation, Sublimation.

Filtrierapparate.

Elektrische Apparate.

Verschiedene Apparate für Laboratorium und Technik.

Wasser. Wasserstoffsuperoxyd.

Stickstoff. Argongruppe.

Silicium.

Zinn.

Titan. Zirkonium. Seltene Erden. Thorium.

Metalle.

Allgemeines.

Alkalimetalle. Allgemeines.

Lithium. Natrium.

Kalium.

Rubidium. Cäsium. Thallium.

Beryllium. Magnesium.

Calcium.

Strontium. Baryum.

Bor.

Aluminium.

Eisen.

Zink. Cadmium. Indium.

Blei.

Kupfer.

Quecksilber.

Silber. Gold.

Platingruppe.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Allgemeines. Allgemeine Theorien und Atomtheorie.

Franz Wald. Kritische Studien über die Grundanschauungen in der Chemie [1]). — Vf. legt seine erkenntnistheoretischen Bedenken gegen die allgemein herrschenden Ansichten über das Wesen der chemischen Prozesse dar, insbesondere gegen die Begriffe des Elementes und der Zus. Es ist ein besserer Ausdruck für die Tatsachen, wenn man als letzte Bestandteile nicht die sogenannten Elemente, sondern die Gruppen ansieht. *A.*

W. Wenge. Einige Bemerkungen über die Nomenklatur anorganischer Verbindungen [2]). — Vf. schlägt für die anorganischen Stoffe der in der organischen Chemie üblichen Nomenklatur nachgebildete Bezeichnungen vor, z. B. H_2S = Hydrosulfyl, H_2SO_4 = Sulfodiondiol, K_2S = Dikaliumthen usw. *A.*

James Walker. Die Nomenklatur der Ionen [3]). — Die auf dem Kontinent gebräuchlichen Bezeichnungen Sulfation, Sulfition usw. machen für die englische Sprache Schwierigkeiten wegen der üblichen Aussprache der Endungen -ation und -ition. Vf. schlägt daher ein anderes Nomenklatursystem vor, aus dem folgende Beispiele angeführt seien: $Ca^{\cdot\cdot}$ = Calcion, $Hg^{\cdot}$ = Monomercurion, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ = Triferrion, OH' = Hydroxidion, Cl' = Chloridion, SO_3'' = Sulfosion, SO_4'' = Sulfanion, HCO_3' = Hydrocarbanion usw. *A.*

Alexander Smith. Nomenklatur der Ionen [4]). — Im Anschluß an die Bemerkungen von J. Walker [5]) schlägt Vf. vor, Stoffe, die der Ionisation fähig sind, „Ionogene" zu nennen, da das Wort Elektrolyt mehr die fertige Lsg. bezeichnet. *A.*

Clemens Winkler. Anorganische Chemie und physikalische Chemie [6]). — Physikalische Chemie und Elektrochemie sind nicht gleichbedeutend mit anorganischer Chemie, vielmehr besondere Wissenszweige, die auch in der anorganischen Chemie Anwendung finden. Diese bleibt aber eine selbständige Wissenschaft, die von Chemikern durch experimentelle Arbeiten in chemischem Geiste gefördert werden muß. *A.*

---

[1]) Logique et Histoire des Sciences, Paris, Armand Colin, S. 545—593; Ref. Chem. Centr. 72, II, 261. — [2]) Chemikerzeit. 25, 64. — [3]) Chem. News 84, 162. — [4]) Daselbst, S. 279. — [5]) Vgl. das vorstehende Ref. — [6]) Ber. 34, 393—399.

F. Foerster. Nochmals die Stellung der Elektrochemie im Unterricht der technischen Hochschulen [1]). — Vf. wendet sich gegen einige von R. Lorenz in einem Vortrage und einer Broschüre geäußerte Ansichten betreffs der Ausbildung der Elektrochemiker. Er hält seine Überzeugung aufrecht, daß für die reichsdeutschen technischen Hochschulen heute keine Veranlassung vorliegt, ein besonderes Diplomexamen für Elektrochemiker einzuführen. *A.*

Richard Meyer. Die chemische Industrie im 19. Jahrhundert [2]). — Vf. bespricht den Entwickelungsgang und den gegenwärtigen Stand der chemischen Industrie mit Berücksichtigung der technischen und wirtschaftlichen Momente. *Dz.*

Wm. Mc Murtrie. Der gegenwärtige Stand, die Aussichten und Zukunftsfragen der chemischen Industrie [3]). — Vf. bespricht die Entw. der chemischen Industrie im 19. Jahrhundert mit besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse in den Vereinigten Staaten von Amerika an der Hand statistischer Zahlen über die Export- und Importverhältnisse der chemischen Prodd. Ferner werden die Ausbildung des Chemikers und die hierzu geäußerten Ansichten in die Besprechung einbezogen. *Dz.*

Adolf Heydweiller. Über Gewichtsänderungen bei chemischer und physikalischer Umsetzung [4]). — Unter Anwendung aller Vorsichtsmaßregeln wurde bei folgenden Rkk. geprüft, ob eine Änderung des Gesamtgewichts der sich umsetzenden Stoffe zu beobachten ist: 1. $Fe + CuSO_4 \longrightarrow FeSO_4 + Cu$ (in neutraler, basischer und saurer Lsg.). 2. Auflösung von $CuSO_4$ in W. 3. $CuSO_4 + H_2SO_4$. 4. $CuSO_4 + KOH$. 5. $C_2H_4O_2 + NH_3$. 6. $BaCl_2 + H_2SO_4$. Vf. berechnet, daß der Fehler in der Bestimmung der Gewichtsänderung 0,04 mg nicht überstieg. Bei den Rkk. 1, 2 und 4 wurden jedoch größere Gewichtsänderungen (bis zu 0,2 mg) und zwar durchweg Abnahmen, beobachtet. Vielleicht ist mit der Abnahme der freien inneren Energie des Systems auch eine Abnahme der freien äußeren Energie verbunden. Zur Lsg. dieser Rätsel wird noch viel Beobachtungsmaterial angehäuft werden müssen. *A.*

Joseph W. Richards. Einige Abkürzungen bei chemischen Berechnungen [5]). — Auf Grund der Gasgesetze gelangt man zu einfachen Formeln, um das Vol. der bei einer Rk. entwickelten Gasmenge oder das in der Volumeneinheit eines zusammengesetzten Gases enthaltene Gew. der einzelnen Elemente zu berechnen. *A.*

Geoffrey Martin. Über eine Erklärung von thermischen Zentren der Stabilität bei Verbindungen [6]). — Zu den Verbb., die „thermische Zentren der Stabilität" [7]) besitzen, d. h. in zwei verschiedenen Temperaturgebieten existenzfähig, in dem dazwischen liegenden Gebiet aber unbeständig sind, gehört auch das Stickstoffperoxyd. Vf. denkt sich die Atome als stabile Systeme von Partikelchen; damit sie in Rk. treten können, muß gewissermaßen eine Ringsprengung vorausgehen. Eine solche wird eintreten, wenn die durch die Molekularbewegung hervorgerufenen Ätherspannungen mit den Schwingungen der intraatomistischen Partikelchen oder mit einem Vielfachen derselben synchron sind. *A.*

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **7**, 461—464. — [2]) Naturw. Rundsch. **16**, 1—3, 19—22, 29—32, 44—47, 53—55. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **23**, 71—89. — [4]) Ann. Phys. [4] **5**, 394—420; vgl. auch JB. f. 1900, S. 1. — [5]) J. Frankl. Inst. **152**, 109—112. — [6]) Chem. News **83**, 289. — [7]) Daselbst **81**, 301 (1900).

F. Willy Hinrichsen. Zur Theorie der ungesättigten Verbindungen[1]). — In der anorganischen Chemie werden die ungesättigten Verbb. am besten damit erklärt, daß zwar das Sättigungsvermögen der Atome unveränderlich ist, jedoch das Maximum in bestimmten Fällen nicht erreicht wird. Je weniger Affinitätseinheiten ein Atom betätigt, um so deutlicher zeigt sich sein elektrochemischer Charakter, um so größer ist sein Energieinhalt. Auch in der organischen Chemie ist die Annahme freier Valenzen den doppelten oder dreifachen Bindungen vorzuziehen. Damit stimmt auch die Explosivität der Acetylenverbb., das elektrochemische und optische Verhalten der ungesättigten Verbb., das Verhalten der Systeme mit konjugierten Doppelbindungen u. a. *A.*

C. Forch. Zur Kritik der Zahlen der Tabellen von Landolt und Börnstein[2]). — Vf. macht darauf aufmerksam, daß im „*Landolt-Börnstein*" einzelne Tabellen viel mehr Dezimalstellen bringen, als die Genauigkeit der zugrunde liegenden Versuche erlaubt. *A.*

Berthelot. Beobachtungen über Verfahren, die sich zur Bestimmung der Grenzen der Geruchsempfindlichkeit eignen[3]). — Vf. läßt in einer 4 l haltenden Flasche eine riechende Substanz 8 bis 10 Stdn. und bestimmt die verdampfte Menge durch Zurückwägen. Den Dampf verd. er stufenweise durch Überführung eines Bruchteils in andere Flaschen und prüft 1 ccm des verd. Gases auf seinen Geruch. Bei Jodoform konnten so noch 10^{-11} g durch den Geruch wahrgenommen werden. Doch ist die Empfindlichkeit individuell verschieden. *A.*

W. G. Alexejeff. Über die Übereinstimmung der Methoden der formalen Chemie und der symbolischen Theorie der Invarianten[4]). — Die erste Hälfte der Arbeit legt die Geschichte der formalen Chemie dar, von den Pythagoräern bis zu der modernen Strukturtheorie. Die zweite beschäftigt sich mit der Anwendung der Formeln der symbolischen Invariantentheorie zur bildlichen Darlegung der Struktur der chemischen Verbb. Die Hauptaufgabe der formalen Chemie ist jetzt die Aufstellung der Struktur- oder rationellen Formel für jede chemische Verb. Die Lsg. dieser Aufgabe besteht aus drei Teilen: 1. Bestimmung der empirischen Zus. der Verb.; 2. Bestimmung aller möglichen Kombinationsformeln, welche der gefundenen Zus. entsprechen; 3. Wahl der passenden Formel für die gegebene Verb. Der erste und dritte Teil sind auf experimentellem Wege zu lösen. Der zweite gehört ins Gebiet der mathematischen Untersuchungen, und es finden hier arithmetische und geometrische Methoden Anwendung, welche der elementaren Mathematik entnommen sind. Die vom Vf. vorgeschlagene Anwendung der symbolischen Theorie der Invarianten gestattet die Verwendung nicht nur der niederen, sondern auch der höheren Mathematik, was besonders in denjenigen Fällen wichtig ist, welche wegen ihrer Kompliziertheit sich durch die Hilfe der Methoden der niederen Mathematik nicht lösen lassen. *Lw.*

W. Alexejeff. Über die Bedeutung der symbolischen Invariantentheorie für die Chemie[5]). (Antwort auf die Bemerkungen von Herrn

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 39, 304—310. — [2]) Physik. Zeitschr. 2, 683—684. — [3]) Ann. chim. phys. [7] 22, 460—464. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. 33, 314—348. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 36, 741—743.

Prof. E. Study[1]) in bezug auf den Aufsatz: „Übereinstimmung der Formeln der Chemie und der Invariantentheorie“ von P. Gordan und W. Alexejeff[2]). — Vf. betont gegenüber Study nochmals die Übereinstimmung der formalen Methoden der Invariantentheorie und der Chemie. *A.*

E. Study. Die angebliche Bedeutung der Invariantentheorie für die Chemie. (Antwort auf Bemerkungen des Herrn W. Alexejeff[3]). — Polemik. Vgl. das vorstehende Referat. *A.*

W. Alexejeff. Über das Endlichkeitsproblem in der Chemie. (Zweite Antwort auf Bemerkungen des Herrn Prof. E. Study[4]). — Polemik. Vgl. das vorstehende Referat. *A.*

A. Batschinski. Über das Maxwellsche Gesetz $K = n^2$ in bezug auf die Theorie des molekularen Baues der Körper. (Vorläufige Mitteilung[5]). — Mathematisch-physikalische Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen Raumerfüllung, D. C. und Brechungsindex bei gewöhnlichen und assoziierten Stoffen. *A.*

F. W. Clarke. Achter Jahresbericht der Atomgewichts-Kommission. Im Jahre 1900 veröffentlichte Bestimmungen[6]). — Die neuesten Atomgewichtsbestimmungen, insbesondere von N, Ca, Fe, Gd und Th, werden erörtert. Die Tabelle der Atomgewichte wird sowohl auf der Basis H = 1 als auf der Basis O = 16 mitgeteilt und neben die Tabellen von Richards und von der Deutschen Kommission gestellt. *A.*

H. Erdmann. Über den gegenwärtigen Stand der Atomgewichtsfrage[7]). — Vf. gibt eine auf H = 1 und mit durchweg zwei Dezimalen berechnete Atomgewichtstabelle, die er neben diejenigen von Clarke und Landolt stellt. *A.*

Zur Berechnung der Atomgewichte[8]). — Auf eine von Halle aus versandte Umfrage über die Berechnungsart der Atomgewichte haben sich von Dozenten der Chemie in Deutschland, Österreich und der Schweiz 103 für die Basis H = 1, 19 für die Basis O = 16 und 5 unbestimmt ausgesprochen. *A.*

Bohuslav Brauner. Die Basis der Atomgewichte. (IV. Abhandlung[9]). — Vf. wendet sich gegen das „Hallenser Zirkular“ [10]), das die Rückkehr zur Wasserstoffeinheit fordert. Weder wissenschaftliche, noch praktische, noch pädagogische Gründe sprechen dafür. Die auf die unveränderliche Basis O = 16,000 bezogene Atomgewichtsreihe verdient unbedingt den Vorzug. *A.*

H. Erdmann. Zur Einheit der Atomgewichte[11]). — Vf. verteidigt gegenüber Brauner[12]) die Wasserstoffeinheit. Auf die Umfrage[13]) bei Dozenten der Chemie an den Hochschulen Deutschlands, Österreichs und der Schweiz haben sich 105 Stimmen für H = 1, 20 Stimmen für O = 16 und 4 Stimmen unbestimmt geäußert. *A.*

---

[1]) Beibl. z. Wied. Ann. **25**, 87. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **35**, 610 (1900); vgl. auch das vorangehende Ref. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **37**, 546—550. — [4]) Daselbst **38**, 750—753. — [5]) Daselbst, S. 119—121. — [6]) Amer. Chem. Soc. J. **23**, 90—95. — [7]) Zeitschr. angew. Chem. 1901, S. 841—842. — [8]) Daselbst, S. 182—184. — [9]) Zeitschr. anorg. Chem. **26**, 186—202. — [10]) Vgl. das vorstehende Ref. — [11]) Zeitschr. anorg. Chem. **27**, 127—137. — [12]) Siehe das vorstehende Ref. — [13]) Vgl. das vorletzte Referat.

Theodore William Richards. Die Einheit der Atomgewichte [1]). — Nur bei acht Elementen ist das Atomgewicht durch Messung oder Wägung der äquivalenten Wasserstoffmenge bestimmt worden, dagegen war Sauerstoff in zahllosen Fällen unmittelbare Vergleichseinheit. Die Anwendung der Einheit O = 16,000 bietet keine didaktische Schwierigkeit. Für ihre Annahme ist die Entscheidung der repräsentativen internationalen Kommission ein wichtiger Grund. *A.*

Dritter Bericht der Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte (Mitglieder: H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert [2]). — Die Meinungsäußerungen über die zur Diskussion gestellten Fragen werden zusammengestellt. Für die Einheit H = 1 haben sich erklärt 106 Einzelstimmen und 1 Verein, für O = 16 78 Einzelstimmen und 4 Vereine. Daher wird künftig nur die internationale Atomgewichtstabelle mit der Basis O = 16 veröffentlicht werden. Ferner wünscht die weit überwiegende Mehrzahl der Antworten, daß die Atomgewichte gleichmäßig mit je zwei Dezimalen angegeben werden, wobei die unsicheren Zahlen durch den Druck zu kennzeichnen seien. Der Gedanke, die fortlaufende Bearbeitung der Atomgewichtstabelle in die Hände einer ständigen engeren Kommission zu legen, hat allseitig Anklang gefunden. *A.*

T. L. Phipson. Einige Betrachtungen über die Atomgewichte [3]). — Vf. preist das im Jahre 1894 erschienene Werk von Gustavus Hinrichs: „Die wahren Atomgewichte der chemischen Elemente", worin bewiesen wird, daß die Arbeiten von Stas und seinen Nachfolgern schädlich und wertlos für die Wissenschaft waren. Er knüpft daran einige eigene Spekulationen über die Einheit der Materie. *A.*

Thomas Bayley. Beziehungen zwischen Atomgewicht, Atomvolumen und Schmelzpunkt [4]). — Vf. will Zusammenhänge zwischen dem Atomvol. und dem Smp. *eines* Elementes und den Atomgeww. *anderer* Elemente aufdecken und stellt zu diesem Zwecke zahlreiche Berechnungen an. *A.*

H. Staigmüller. Das periodische System der Elemente [5]). — Vf. gibt eine neue Anordnung des periodischen Systems. Die beiden kleinen Perioden werden zwischen C und N, bzw. zwischen Si und P durch große Lücken unterbrochen, die folgenden großen Perioden zu je 18 Gliedern in eine Reihe geschrieben. Dadurch fällt insbesondere die gezwungene Analogie zwischen O und Cr, F und Mn, den Alkalimetallen und Au fort; die Schwermetalle der 8. Gruppe gliedern sich in die Mitte der langen Perioden. *A.*

James Locke. Das periodische System und die Eigenschaften anorganischer Verbindungen. II. Abstufungen in den Eigenschaften der Alaune [6]). III. Die Löslichkeit der Alaune als Funktion von zwei Variablen [7]). — Die Klassifikation des periodischen Systems bezieht sich in der Tat nur auf die Elemente selbst, dagegen vielfach nicht mehr auf ihre Verbb. Besonders zeigt sich dies bei Elementen, die in mehreren

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 28, 355—360. — [2]) Ber. 34, 4353—4384. — [3]) Chem. News 84, 2. — [4]) Daselbst 83, 243—245. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 39, 245—248. — [6]) Amer. Chem. J. 26, 166—185; vgl. 20, 581; JB. f. 1898, S. 18. — [7]) Amer. Chem. J. 26, 332—345.

Wertigkeitsstufen auftreten können. Die Fähigkeit, *Alaune* von der Formel $M^I M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ zu bilden, erstreckt sich für M^{III} von der 3. bis zur 8. Gruppe des Systems. Näher untersucht wurden die Alaune von Al, V, Cr, Fe, Co, Jn mit Na, K, NH_4, Rb, Cs, Tl. Die Na-Alaune sind sll. Die Löslichkeiten der übrigen Alaune in W. bei 25° sind in nachstehender Tabelle in Mol im Liter wiedergegeben:

	K	NH_4	Tl	Rb	Cs
Al	0,28	0,387	0,177	0,059	0,013
V	—	1,210	0,573	0,177	0,0204
Cr	0,441	0,407	0,212	0,078	0,0151
Fe	—	1,659	0,799	0,293	0,045
In	—	—	—	—	0,172

Die graphische Darst. dieser Werte nach verschiedenen Methoden zeigt Regelmäßigkeiten, die aber keine Funktion des Atomgew. sind. Insbesondere sind die Cr-Alaune viel schwerer l., als ihrem Atomgew. entsprechen würde. Für einige Alaune wurde die Löslichkeit auch bei 30, 35 und 40° ermittelt. Ganz analoge Regelmäßigkeiten wie bei der Löslichkeit ergaben sich bei den Smpp. der Alaune. Der Smp. der Chromalaune ist viel höher, als man nach dem Atomgew. des Cr erwarten würde. In der zweiten Abhandlung behandelt Vf. die Löslichkeitskurven rechnerisch und entwickelt Formeln mit zwei für jedes Alkalimetall charakteristischen Variablen, die die beobachteten Löslichkeiten befriedigend wiedergeben. *A.*

S. H. Harris. Der mathematische Ausdruck des periodischen Gesetzes[1]). — Vf. stellt allerlei rechnerische Beziehungen zwischen den Atomgeww. der Elemente auf. Die Abweichungen führt er auf Ungenauigkeiten in den Atomgewichtsbestimmungen zurück. Die Atomgeww. noch unbekannter Elemente werden vorausberechnet. *A.*

N. Tarugi und Q. Checchi. Über einige Unsicherheiten in der Anwendung des periodischen Gesetzes von Mendelejeff[2]). — Vff. erörtern eingehend die Schwierigkeit, das *Argon* im periodischen System unterzubringen. Ferner sei einer der Pfeiler dieses Systems, das Maximalbindungsvermögen der Elemente für Sauerstoff, schwach begründet; denn die *Superoxyde* dürfe man hierfür nicht in Betracht ziehen, eine scharfe Grenze zwischen Oxyden und Superoxyden lasse sich aber nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse nicht ziehen. Für das *Be* halten die Vff. die Zweiwertigkeit und damit die Stellung im System noch nicht für endgültig bewiesen. *Te* und die seltenen Erden lassen sich nicht ohne Zwang einreihen. Die Mg-, Ca-, Sr-, Ba- und Hg-Salze der *Bernsteinsäure, Benzoësäure, Zimtsäure* und *Salicylsäure*, die von den Vffn. dargestellt wurden, zeigen in bezug auf Kristallwassergehalt, Kristallsystem, Löslichkeit bei 15 und 100° keinerlei regelmäßige Beziehungen zum periodischen System. *A.*

Geoffrey Martin. Einige Bemerkungen über die Stelle des Wasserstoffs im periodischen System[3]). — Die Gründe, die gegen die

---

[1]) J. physic. Chemistry 5, 577—586. — [2]) Gazz. chim. ital. 31, II, 417—445. — [3]) Chem. News 84, 154—155.

Einreihung von H in die 1. Gruppe und für seine Einreihung in die 7. Gruppe vorgebracht werden, sind nicht stichhaltig. Wenn H keinen metallischen Charakter hat, so entspricht das dem Verhalten der ersten Glieder in den meisten anderen Gruppen. Daß die Lücken zwischen H und He noch einmal durch Entdeckung neuer Elemente ausgefüllt werden, ist durchaus nicht ausgeschlossen. Die Analogie zwischen H und den Halogenen ist ganz äußerlich. Wäre H das erste Glied der 7. Gruppe, so sollte man z. B. erwarten, daß er sich mit O überhaupt nicht verbindet. H gehört daher in die 1. Gruppe. *A.*

Bohuslav Brauner. Über die Stelle des Wasserstoffs im periodischen System [1]). — Im Anschluß an die Ausführungen von Martin [2]) verteidigt auch der Vf. die Stellung des H in der 1. Gruppe des Systems, insbesondere mit den Gründen, die schon Mendelejeff dafür angeführt hat. *A.*

B. D. Steele. Die Stelle der seltenen Erdmetalle unter den Elementen [3]). — Trägt man das Mol.-Vol. der Oxyde gegen das Atomgew. der Elemente graphisch auf, so verläuft die Kurve in der Gegend der seltenen Erdmetalle horizontal, im Gegensatz zu der ausgesprochenen Periodizität in ihrem sonstigen Verlauf. Ähnliches gilt für die Kurve der Atomvoll. der Elemente (wobei die Atomvoll. der seltenen Erdmetalle aus den Mol.-Voll. der Oxyde durch Abzug eines interpolierten Wertes für O erhalten wurden). Vf. zieht daraus den Schluß, daß im periodischen System auf zwei kurze 7gliedrige Reihen und auf zwei längere 17gliedrige Reihen eine weitere folgt, in der die seltenen Erdmetalle eine „interperiodische Gruppe" bilden, analog den drei mittelsten Gliedern der 3. und 4. Reihe. *A.*

Max Rudolphi. Über die Proutsche Hypothese und die Tendenz der Atomgewichte, sich ganzen Zahlen zu nähern [4]). — Vf. erörtert die verschiedenen Berechnungen, die angestellt wurden, um zu prüfen, ob die Annäherung der Atomgeww. an ganze Zahlen größer ist, als der Wahrscheinlichkeit entspricht. Benutzt man zu diesen Rechnungen die auf H = 1 berechneten Atomgeww., so ist für die 18 bestbekannten Atomgeww. die Wahrscheinlichkeit der tatsächlich vorhandenen Annäherung an ganze Zahlen etwa 7 auf 1000. *A.*

Paul Hellström. Über die Entstehung der Elemente. Einige stereochemische Gesichtspunkte zur Beurteilung der Frage von der Einheit der Materie [5]). — Vf. denkt sich die Atome als Polyeder, gebildet aus ein und derselben Grundmaterie. Die Atome von Elementen einer Gruppe unterscheiden sich durch die Größe, verschiedener Gruppen auch durch die Form der Polyeder. Den 7 Gruppen des periodischen Systems entsprechen die 7 holoëdrischen Kristallformen des regulären Systems. *A.*

Felix Lengfeld. Einige chemische Anwendungen von J. J. Thomsons Arbeiten über die Struktur des Atoms [6]). — J. J. Thomsons Annahme über die Zus. der Atome aus zahlreichen elektrischen Korpuskeln wirft Licht auf manche chemische Theorien, insbesondere auf die Ionentheorie, die Theorie vom elektrolytischen Lösungsdruck und auf das

[1]) Chem. News 84, 233—234. — [2]) Siehe vorstehendes Ref. — [3]) Chem. News 84, 245—247. — [4]) Chemikerzeit. 25, 1133—1134. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. 29, 95—106. — [6]) J. physic. Chemistry 5, 639—642.

periodische System der Elemente. Negative einwertige Ionen erscheinen nun als Atom + 1 Korpuskel, positive als Atom — 1 Korpuskel. Das Zustandekommen des elektrolytischen Lösungsdruckes denkt sich Vf. so, daß jede 2atomige Metallmol. in ein positives und ein viel schwerer l. negatives Metallion zerfällt. Die Elemente sind unter den zahlreichen möglichen Anordnungen von Korpuskeln diejenigen, die unter den gegenwärtigen Bedingungen stabil sind. *A.*

Stöchiometrie der Gase und Flüssigkeiten.

Lord Rayleigh. Über das Gesetz der Gasdrucke zwischen 75 und 150 mm Quecksilber [1]). — Die zur Vervollständigung des Beobachtungsmaterials ausgeführten Messungen in dem Druckintervall von 75 bis 150 mm Hg ergaben, daß Luft, Wasserstoff, Sauerstoff und Argon mit einer Genauigkeit von 1 : 5000 dem Boyleschen Gesetz gehorchen. Stickoxyd zeigte eine Abweichung in der zu erwartenden Richtung. *E. S.*

Lord Rayleigh. Über ein neues Manometer und über das Gasdruckgesetz zwischen 1,5 und 0,01 mm Quecksilber [2]). — Während Mendelejeff und Siljerström festgestellt haben, daß bei niedrigen Dichten die Gase erhebliche Abweichungen vom Boyleschen Gesetz zeigen, hat Amagat [3]) dieses Gesetz für Luft in vollem Umfange bestätigt gefunden. Danach fand Bohr [4]) wiederum für Sauerstoff ein anomales Verhalten bei niedrigen Drucken. Zur Prüfung der Frage konstruierte Vf. einen empfindlichen App. zur Messung sehr kleiner Drucke, bis etwa $^1/_{2000}$ mm Hg. Das Ergebnis der Beobachtungen an Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff ergab eine volle Bestätigung des Boyleschen Gesetzes zwischen 1,5 und 0,01 mm Quecksilber Druck. *E. S.*

A. Battelli. Über das Boylesche Gesetz bei sehr kleinem Druck. I. Teil [5]). — Es wurde die Gültigkeit des Boyleschen Gesetzes bei sehr kleinen Drucken geprüft. Die Versuche wurden in zwei App., einem aus Glas und einem aus Schmiedeeisen, ausgeführt, um den etwaigen Einfluß der Gefäßwandung zu ermitteln. Die vom Vf. gewählte sehr empfindliche Versuchsanordnung gestattete, bis zu einem Druck von ungefähr $^2/_{100}$ mm Hg herab genaue Messungen auszuführen. — Luft zeigt zwischen 2 und 5 mm Druck eine kleine Abweichung vom Boyleschen Gesetz, die nicht auf Beobachtungsfehler zurückgeführt werden kann. Bei den mit Glascylindern ausgeführten Versuchen wurde bei Drucken unter $^1/_{10}$ mm eine Abweichung vom Gesetz beobachtet, welche wahrscheinlich von der durch die Cylinderwände bewirkten Adsorption herrührt. *E. S.*

Paul Saurel. Über eine Eigenschaft des Druck-Volumdiagramms [6]). — Arbeit von rein theoretischem physikalischen Interesse. *Ba.*

George W. Walker. Über die Anwendung der kinetischen Gastheorie auf die elektrischen, magnetischen, optischen Eigenschaften zweiatomiger Gase [7]). — Physikalisch-theoretische Arbeit. *Ba.*

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **69**, 495. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **37**, 713—734; Trans. of the Royal Society of London **196**, 205—223. — [3]) Ann. chim. phys. **28**, 480. — [4]) Ann. Phys. **27**, 479. — [5]) Physik. Zeitschr. **2**, 409—411. — [6]) J. physic. Chemistry **5**, 179—181. — [7]) Lond. R. Soc. Proc. **68**, 77—78.

A. Garbasso. Einige Versuche über die elektrische Entladung in Gasen[1]). — Wenn man durch Luft, die mit Na- oder Li-Salzdämpfen gemischt ist, eine Funkenentladung gehen läßt, dann zeigt das Spektrum der den Funken umgebenden Aureole an der Anode nur das N-Spektrum, an der Kathode dagegen auch Metallinien. Diese Beobachtung spricht für das Vorkommen elektrolytischer Vorgänge in dem Gase. Die Beobachtung von Bredig und Haber, daß unter gewissen Bedingungen bei Elektrolyten in der Nähe des negativen Poles Teilchen der Kathode gefunden werden, wird unter denselben Bedingungen auch für Gase bestätigt gefunden. *Ba.*

Karl Bädeker. Experimentaluntersuchung über die Dielektrizitätskonstante einiger Gase und Dämpfe in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur[2]). — Die von Nernst angegebene Methode zur Bestimmung von D.C. mittels der Wheatstoneschen Brücke mit Kompensation des Leitungsvermögens hat Vf. auch für Gase ausgebildet. Die D. CC. von Schwefelkohlenstoff, Schwefeldioxyd, Ammoniak, Wasserdampf, Chlorwasserstoffgas, Methylalkohol, Äthylalkohol und Stickstoffperoxyd wurden in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Die Clausius-Mossottische Formel für Temperaturunterschiede, sowie das Maxwellsche Gesetz gelten keineswegs für die Mehrzahl der Gase. Es ist wahrscheinlich, daß für alle Gase, für die das Maxwellsche Gesetz nicht zutrifft, auch nicht die Clausius-Mossottische Formel bei Temperaturänderungen gilt und umgekehrt. Bei denjenigen Gasen, für welche die Maxwellsche Gleichung nicht gilt, ist die Abweichung von der Clausius-Mossottischen Formel derart, daß bei höherer Temperatur eine Annäherung der D. C. an das Quadrat des Brechungsindex stattfindet. *E. S.*

A. Ponsot. Die Gesetze von Gay-Lussac und die Dissoziation gasförmiger Verbindungen[3]). — Auf Grund von thermodynamischen Betrachtungen der Dissoziationserscheinungen von Jodwasserstoff weist Vf. nach, daß die Gay-Lussacschen Gesetze der gasförmigen chemischen Verbb. für alle Drucke bloße Näherungsgesetze sind. *E. S.*

Ponsot. Chemische Reaktionen in gelösten und gasförmigen Systemen. Dampftension. Hypothese von Avogadro[4]). — Vf. leitet folgende Sätze ab: Die Bildung desjenigen Systems, welches bei unendlicher Verdünnung das andere System vollständig zu verdrängen sucht, bei Entfernung des Lösungsmittels dagegen abnimmt, vermindert den Dampfdruck dieses Lösungsmittels, während die Bildung des anderen Systems den Dampfdruck erhöht. — Die Avogadrosche Hypothese kann nicht als streng gültig angesehen werden. *E. S.*

Ponsot. Über die molekulare spezifische Wärme der zusammengesetzten dissoziierbaren Gase[5]). — Nach Berthelot ist die spez. Wärme bei konstantem Vol. $= 2{,}4\,n$; nach Duhem ist die spez. Wärme bei konstantem Druck $= A . n$. n bedeutet die Gesamtzahl der in einem Mol. enthaltenen Atome, 2,4 und A sind Konstanten, welche die spez. Wärme eines Atoms in der Verb. darstellen. Nimmt man an, daß die beiden Konstanten allen einfachen Körpern im vollkommenen Gaszustande

---

[1]) Arch. ph. nat. [4] 11, 282—293, 329—344. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 36, 305—335. — [3]) Compt. rend. 132, 1401—1404. — [4]) Daselbst, S. 1551—1553. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 25, 147—148; vgl. auch JB. f. 1900, S. 8.

Eisen.

Zink. Cadmium. Indium.

Blei.

Kupfer.

Quecksilber.

Silber. Gold.

Platingruppe.

Vielleicht rührt diese Anomalie von einer Tautomerisationserscheinung her, indem bei höherer Temperatur das Verhältnis zwischen der Enolform ⩾C(OH) und der Ketoform =C=O sich ändert und die eine der beiden Modifikationen sich leichter polymerisiert als die andere. — In der zweiten Abhandlung berichten die Vff. über Messungen an: Valeroxim, Methyläthylketoxim, Phenylurethan, Methylurethan, Äthylurethan und Isopropylurethan. Alle diese Verbb. sind in flüssigem Zustande polymerisiert, und zwar zeigen sie mit Ausnahme des Phenylurethans, welches bei niedriger Temperatur Doppelmoll. bildet und sich bei höherer Temperatur in einfachere Moll. spaltet, in dem ganzen untersuchten Temperaturintervall denselben Assoziationsgrad. Zu der Reihe der durch Polymerisation im flüssigen Zustande charakterisierten Verbb.: Wasser, Alkohole, Säuren, Ketone, aliphatische Nitrile, gehören also ferner die Gruppen der Oxime und der Urethane. Bei den aliphatischen Urethanen sind im Gegensatz zu den übrigen polymerisierten Verbb. die niedrigeren Glieder weniger polymerisiert als die höheren. Die Polymerisation scheint in enger Beziehung zu stehen zu der chemischen Struktur. Polymerisierende Gruppen sind: OH in Alkoholen und Säuren, CO in Aldehyden und Ketonen, CN in Nitrilen, NH_2 in aromatischen Aminen. Verbb., welche zwei solche Gruppen enthalten, sind im allgemeinen stärker polymerisiert als solche, welche nur eine besitzen. So weisen die Fettsäuren mit den beiden Gruppen CO und OH eine stärkere Polymerisation auf als die Alkohole und Ketone mit derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen; desgleichen sind die Urethane, welche die Gruppen NH_2 und CO enthalten, stärker polymerisiert als Amine und Ketone. Diese Tatsachen sprechen dafür, daß die Polymerisation eine wesentlich chemische Erscheinung ist und nicht eine rein physikalische Assoziation der Moll. Diese Auffassung wird gestützt durch das verschiedene Drehungsvermögen, welches die einfachen und die komplexen Moll. des aktiven Amylalkohols und der aktiven Valeriansäure besitzen. *E. S.*

G. Bakker. Zur Theorie der Kapillarität. III.[1]. — Vf. leitet eine Differentialgleichung der Kapillarität ab, welche gestattet, für eine beliebige Oberfläche der Fl. den Molekulardruck zu berechnen. Die Laplacesche Formel für die Kapillarkonstante steht nicht im Einklang mit den Ergebnissen des Experiments. *E. S.*

Ph. A. Guye und L. Perrot. Schnelle Messung der Oberflächenspannungen[2]. — Zur Messung von Oberflächenspannungen eignet sich am besten die Methode von Duclaux[3]. Um genaue Resultate zu erhalten, müssen jedoch an den beobachteten Werten zwei Korrektionen angebracht werden, eine, welche von der Zahl der von der Pipette gelieferten Tropfen abhängt, und eine zweite, welche mit der Dauer der Bildung des Tropfens in Beziehung steht. An den Messungen der Oberflächenspannung von 17 organischen Verbb. wird gezeigt, daß mit Berücksichtigung dieser Korrektionen der wirkliche Wert der Oberflächenspannung nach der genannten Methode mit einer Genauigkeit von 1 bis 2 Proz. ermittelt werden kann. *E. S.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 36, 681—692. — [2]) Compt. rend. 132, 1043—1046; Arch. ph. nat. [4] 11, 225—265 u. 345—389. — [3]) Ann. chim. phys. [4] 21, 378.

William Henry Whatmough. Eine neue Methode zur Bestimmung von Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten [1]). — Zur Messung der Oberflächenspannung einer Fl. bestimmte Vf. den Druck, welcher nötig ist, um eine Blase aus dem unteren Ende einer in die Fl. getauchten Kapillare austreten zu lassen, bzw. den Druck, bei welchem unter denselben Bedingungen die Blasenbildung aufhört. Das Verfahren beruht auf demselben Prinzip wie die Methoden von Simon und Jaeger, vermeidet aber die bei diesen vorhandenen Fehlerquellen. Statt der Kapillarröhren wurden verhältnismäßig weite Röhren mit kapillarer Spitze benutzt. Die Länge und die Weite des kapillaren Fadens dürfen bestimmte Grenzen nicht überschreiten. Bei den Untersuchungen über Salzlsgg. wurde W., bei den organischen Fll. A. als Vergleichsfl. gewählt. Die Messungen an Salzlsgg. bestätigten den Satz von Quincke daß äquivalente Lsgg. verschiedener Chloride nahezu gleiche Kohäsion oder Oberflächenspannung besitzen. Die Werte für die verschiedenen Konzz. lassen sich mit Hilfe der linearen Gleichung:

$$\gamma = 7{,}557 + 0{,}1857\, y$$

berechnen, in welcher γ die Kapillaritätskonstante, y die Anzahl von Salzäquivalenten auf 100 H_2O, 0,1857 eine für alle Chloride, mit Ausnahme von NH_4Cl und $CaCl_2$, konstante Zahl ist. Für Sulfate beträgt der Wert dieser Konstante 0,1585, für Nitrate 0,1535. Die Oberflächenspannung der Salzlsgg. ändert sich durch Stehenlassen nicht. Bei binären Gemischen kann in einer Anzahl von Fällen die Oberflächenspannung aus derjenigen der einzelnen Komponenten nach der Volkmannschen Mischungsregel [2]) berechnet werden, nämlich für Aceton und Chlf., Ä. und Chlf., Methylal und Isobutylacetat, Bzl. und Toluol, Bzl. und Aceton, W. und Chlorwasserstoff, W. und Salpetersäure. Diejenigen binären Gemische, welche nicht die berechneten Werte besitzen, können in drei Klassen geteilt werden: Solche, deren Oberflächenspannungskurven ein Maximum, solche, welche eine Tendenz zur Bildung eines Minimums und solche, welche ein Minimum besitzen. Zu der ersten Klasse gehört das Gemisch Schwefelsäure und W.; zu der zweiten gehören: Essigsäure und W., Ä. und Schwefelkohlenstoff, Ä. und Bzl., Chlf. und Schwefelkohlenstoff, Bzl. und Chlf., Bzl. und Schwefelkohlenstoff; zu der dritten: Toluol und Xylol, Äthylacetat und Amylalkohol, Schwefelkohlenstoff und Dichloräthylen, Essigsäure und Jodäthyl, Essigsäure und Tetrachlormethan, Essigsäure und Bzl., Essigsäure und Chlf., Tetrachlormethan und Chlf., Bzl. und Jodäthyl. Viele binäre Gemische können wegen des intermittierenden Entweichens der Luftblasen aus der Kapillare nur sehr schwer oder überhaupt nicht gemessen werden. Von binären Mischungen, welche zwei Schichten mit einem kritischen Punkt geben, konnten untersucht werden: Phenol und W., Anilin und W., Methylalkohol und Schwefelkohlenstoff, Isobuttersäure und W. Der Unterschied der Oberflächenspannungen der beiden Schichten nimmt bei zunehmender Temperatur ab und wird bei der kritischen Temperatur gleich Null. — Auch ternäre Gemische wurden untersucht. Die Oberflächenspannung von Salzlsgg. läßt sich nach der Mischungsregel berechnen; unter den Mischungen dreier Fll. folgen einige der Mischungsregel, wie Chlf., Bzl.

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 39, 129—193. — [2]) Ann. Phys. 16, 321.

und Aceton, während bei anderen keine Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten besteht, wie bei Jodäthyl, Bzl. und Essigsäure. Von ternären Gemischen mit zwei Schichten wurden gemessen: Phenol, W. und A., Anilin, W. und A., Bzl., W. und A. *E. S.*

J. D. van der Waals. Die Zustandsgleichung und die Theorie der cyklischen Bewegung [1]). — Die Zustandsgleichung des Vfs. mit konstanten Werten für a und b gilt nur unter der Voraussetzung, daß die Moll. bei allen Temperaturen und unter allen Drucken als invariable Systeme betrachtet werden können. Für Stoffe mit mehratomigen Moll. kann die Gleichung in dieser Form keine Gültigkeit besitzen. Eine Zustandsgleichung der Moll. leitet Vf. sowohl auf hauptsächlich thermodynamischem Wege als auch durch Anwendung der Theorie der cyklischen Bewegung ab. *E. S.*

J. J. Kanonnikow. Zur Frage des kritischen Zustandes [2]). — Vf. kommt auf Grund der in der Literatur vorhandenen Angaben über das kritische Vol. zu folgenden Schlüssen: 1. Die durch das Experiment bestimmte Größe des kritischen Vol. ist doppelt so groß als die Größe b in der van der Waalsschen Formel. 2. Diese Größe b steht zum wahren Vol. des Mol. der Substanz in einer Beziehung, die durch die Formel $b = 9\sqrt{2}\,rd$ ausgedrückt wird, worin r die Lorenzsche Konstante $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ und d die theoretische Dichte der Substanz ist. 3. Bei dem kritischen Zustande ändern sich die Wertigkeiten des C und O, indem der C sechswertig und der O vier- oder sogar sechswertig wird. 4. Im kritischen Zustande besitzt die Substanz dieselbe Struktur und befindet sich in demselben Zustande wie in verd. Lsg. *Lw.*

Ph. A. Guye und E. Mallet. Kritische Konstanten und Assoziationsvermögen von höheren Kohlenwasserstoffen [3]). — Vff. bestimmen die kritischen Konstanten der Kohlenwasserstoffe, $C_6H_2(CH_3)_4$, $(C_6H_5)_2CH_2$, $C_6H_5{-}C_6H_5$, $C_{10}H_8$ und benutzen diese Kenntnis, um über die Assoziation im flüssigen und gasförmigen Zustande bis zum kritischen Punkt ein Urteil zu gewinnen. Dies gelingt durch Berechnung folgender drei Größen: 1. Der Molekularrefraktion $= \frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}$, dividiert durch $\frac{\vartheta}{\pi}$ (ϑ = kritische Temperatur, π = kritischer Druck), 2. des Verhältnisses der kritischen D. (einfach nach der Mathiasschen Regel berechnet) zu der theoretischen kritischen D., 3. der Konstanten $f = \frac{\log\pi - \log p}{\vartheta - T}$ (T ist der Sdp. unter dem nahezu atmosphärischen Druck p). Aus den Zahlenwerten dieser drei Funktionen läßt sich nach bestimmten Regeln ableiten, ob eine Substanz polymerisiert ist. Es wird so der Schluß gezogen, daß die betrachteten Kohlenwasserstoffe zwischen dem Sdp. und dem kritischen Punkt in der gasförmigen und flüssigen Phase als monomol. angesehen werden müssen. Dies entspricht früheren, auf anderem Wege erhaltenen Resultaten. *Ba.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 38, 257—268. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 33, 197—229. — [3]) Compt. rend. 133, 1287—1290.

Jacob Friedländer. Über merkwürdige Erscheinungen in der Umgebung des kritischen Punktes teilweise mischbarer Flüssigkeiten [1]. — Vf. hat die Erscheinungen, welche bei Gemischen teilweise mischbarer Fll. in der Nähe des kritischen Punktes auftreten, besonders an dem System Isobuttersäure-Wasser untersucht. Die Sättigungstemperatur läßt sich bei diesen Gemischen für Konzz., die um etwa 9 bis 10 Proz. nach beiden Seiten von der kritischen abweichen, auf 0,01 bis 0,02 Proz. genau bestimmen. Die Eigenschaften der Isobuttersäure-Wassergemische im kritischen Gebiete in bezug auf Vol., Leitfähigkeit, Viscosität und Opalescenz unterliegen keinen zeitlichen Änderungen, sondern sind durch die Temperatur und die Zus. eindeutig bestimmt. Wahrscheinlich gilt dieses Verhalten auch für andere Flüssigkeitssysteme. Der Trübungsgrad und der Temperaturkoëffizient der inneren Reibung stehen miteinander in innigem Zusammenhang. Die Gebiete großer Trübung und großer Temperaturkoëffizienten fallen zusammen, und zwar zeigt sich eine sehr starke Zunahme beider Größen im kritischen Gebiete. Bei konstantem Temperaturabstand von den Sättigungspunkten ergibt sich für die kritische Konz. ein Maximum des Temperaturkoëffizienten der Zähigkeit; es erscheint höchst wahrscheinlich, daß dieses Maximum mit dem Maximum der Trübung zusammenfällt. Im Gegensatz zu der Trübung und der Reibung, welche im kritischen Gebiete sehr große Temperaturempfindlichkeit zeigen, bleiben die Ausdehnungskoëffizienten, die Temperaturkoëffizienten der Leitfähigkeit und der Brechungsexponenten fast konstant bis zu den Sättigungspunkten. Ebenso wie die binären Systeme: Isobuttersäure-Wasser und Phenol-Wasser zeigt auch das ternäre System: Benzol-Wasser-Essigsäure einen deutlichen Einfluß des kritischen Gebietes in bezug auf innere Reibung und die Opalescenz. Ein Parallelismus zwischen den Temperaturkoëffizienten der Fluidität und der Leitfähigkeit ist nicht vorhanden. Zwar weisen auch die Leitfähigkeitskoëffizienten ein Maximum auf; dieses Maximum ist aber viel weniger ausgesprochen als das Maximum der Temperaturkoëffizienten der Fluidität und liegt auch an anderer Stelle. Desgleichen zeigt das Lichtbrechungsvermögen keine Analogie mit der Zähigkeit und Opalescenz; die Brechungsexponenten der getrübten Mischungen zeigen nur minimale Abweichungen von den nach dem additiven Verhalten für ein klares Gemisch zu erwartenden Werten. — Zum Schluß erörtert der Vf. die verschiedenen Annahmen über die Natur der kritisch getrübten Medien. Durch die Annahme von „Diffusionströpfchen“ kann der Zusammenhang zwischen den Trübungs- und den Reibungserscheinungen erklärt werden; unerklärt bleibt aber, weshalb für das Vol., den Brechungsindex und die Leitfähigkeit die Heterogenität nicht in Betracht kommt. *E. S.*

H. Crompton. Notiz über die latente Verdampfungswärme von Flüssigkeiten [2]. — Vf. leitet für die latente Verdampfungswärme den Ausdruck $\frac{2RT}{M} ln \frac{V_0}{v_0}$ ab, worin M das Mol.-Gew., V_0 das Volum des gesättigten Dampfes, v_0 das Volum des Dampfes nach Kompression bis

[1] Zeitschr. physik. Chem. 38, 385—440. — [2] Chem. News 83, 190.

zur D. der entsprechenden Flüssigkeit bedeutet. Der Ausdruck wird durch experimentelle Angaben bestätigt. *Ba.*

G. G. Longinescu. Beobachtungen über den Siedepunkt einiger organischer Flüssigkeiten [1]). — Die Sdpp. der Glieder einer homologen Reihe sind nach Kopp proportional dem Atomzuwachs, außerdem, wie Schroeder gezeigt hat, abhängig von der Atomanordnung. Diese qualitativen Beziehungen hat Vf. zu quantitativen erweitert. Es werden vier Gruppen unterschieden. Die erste Gruppe hat in der Volumeinheit der Fll. annähernd gleich viel Moll. und in den Moll. gleich viel Atome. Die Sdpp. (vom absoluten Nullpunkt aus gerechnet) verhalten sich wie die Moll.-Geww. In der zweiten Gruppe sind in der Einheit des Vol. gleich viel Moll. vorhanden, dagegen ist die Anzahl der Atome in den Moll. verschieden. Die absoluten Sdpp. verhalten sich wie die Mol.-Geww. multipliziert mit der Quadratwurzel aus dem Verhältnis der Atomzahlen. In der dritten Gruppe, welche ungleiche Zahl Moll. in der Volumeinheit, aber gleiche Zahl Atome in den Moll. besitzt, verhalten sich die absoluten Sdpp. wie die DD. In der vierten Gruppe, in der bei ungleicher Zahl Moll. in der Volumeinheit auch die Anzahl der Atome in den Moll. verschieden ist, ist das Verhältnis der absoluten Sdpp. gleich dem der DD. multipliziert mit der Quadratwurzel aus dem Verhältnis der Atomzahlen. Diese Beziehungen werden allgemein zum Ausdruck gebracht durch die Formel:

$$\frac{T}{T'} = \frac{M}{M'} \cdot \frac{N}{N'} \sqrt{\frac{n}{n'}}$$

in der T und T' die absoluten Sdpp., M und M' die Mol.-Geww., N und N' die Zahl der Moll. in der Volumeinheit, n und n' die Zahl der Atome in den Moll. bedeuten. Größere Abweichungen von dieser Formel, welche meist bei den ersten Gliedern einer homologen Reihe vorkommen, rühren von sekundären Verkettungen der Moll. unter sich her. Vergleicht man obige Formel mit der aus der kinetischen Theorie der Gase abgeleiteten Beziehung: $\frac{T}{T'} = \frac{M}{M'} \cdot \frac{v'^2}{v^2}$, so ergibt sich, daß die Geschwindigkeit der Moll. beim Sdp. abhängt von der Anzahl der Atome in dem Mol. und der Anzahl der Moll. in der Volumeinheit. *E. S.*

Edouard Mack. Die Isochoren des Äthers zwischen 1 und 1.85 ccm [2]). — Die früher angegebenen [3]) Werte des Vol. des Ä. bestätigen das Gesetz von Amagat, daß bei konstantem Vol. die Erhöhung des Druckes der Erhöhung der Temperatur proportional ist, oder mit anderen Worten, daß der Druckkoëffizient dp/dt nur eine Funktion des Vol. ist. Die Isochoren sind somit gerade Linien. Ist α der Druckkoëffizient und β eine konstante Funktion des Vol., so ist $p = \alpha t + \beta$. In einer Tabelle stellt Vf. die gefundenen Drucke auf den Isochoren, sowie die Abweichungen von den — mit Hilfe der in einer zweiten Tabelle enthaltenen Werte der Koëffizienten α und β — berechneten Drucken zusammen; er gibt somit eine vollständige Übersicht der Beziehungen zwischen p, v und t zwischen 100 und 206° und zwischen

[1]) Annales scientifiques de l'université de Jassy 1, 359—371; Ref. Chem. Centr. 72, II, 753. — [2]) Compt. rend. 132, 1035—1037. — [3]) Daselbst, S. 952.

1 und 1,85 ccm. Die von Amagat bestimmten Werte von α bis zu 1,2 ccm weichen von denen des Vfs. um nicht mehr als $^1/_{30}$ ab. Ramsay und Young haben α und β bestimmt von 1,4 ccm bis zum Gaszustand. Doch erst oberhalb 1,8 ccm sind ihre Werte einwandfrei; die Gültigkeit ihrer Messungen beginnt also gerade dort, wo Vf. seine Messungen abgeschlossen hat. *E. S.*

J. D. van der Waals. Über die Beziehung zwischen den Veränderungen, denen die spezifischen Volume des gesättigten Dampfes und der koexistierenden Flüssigkeit bei Veränderung der Temperatur unterliegen [1]). — Aus der Annahme, daß die potentielle Energie eines normalen Stoffes vollständig mittels der Arbeit eines Oberflächendruckes berechnet werden kann, läßt sich die Beziehung ableiten:

$$\frac{d v_1}{\beta_1} = - \frac{d v_2}{\beta_2},$$

worin β_1 und β_2 die Kompressibilitätskoëffizienten bedeuten. Durch die Beobachtungen von Sidney Young, der für eine Reihe von Stoffen die Werte von v_1 und v_2 für verschiedene Temperaturen bestimmt hat, läßt sich die Gültigkeit der Beziehung wenigstens annäherungsweise zeigen. *E. S.*

E. H. J. Cunaeus. Die Bestimmung des Brechungsvermögens als Methode zur Untersuchung der Zusammensetzung koëxistierender Dampf- und Flüssigkeitsphasen [2]). — Aus den Versuchen des Vfs. ergibt sich, daß das Brechungsvermögen eines Gemisches zweier Gase nur annähernd mit dem aus dem Brechungsvermögen der einzelnen Gase und dem Mischungsverhältnis berechneten Werte übereinstimmt. Der Unterschied rührt nach Vf. von der Abweichung her, welche die Gasgemische von der Regel von Amagat für die D. eines Gasgemisches nach van der Waals aufweisen müssen. Da aber die Abweichungen klein sind, so ist es möglich, aus dem Werte des Brechungsvermögens wenigstens annähernd die Zus. eines Gas- bzw. Dampfgemisches zu bestimmen. Die Versuche wurden ausgeführt mit Gemischen von Äthyläther und Aceton. Nur bei geringer Quantität Ä. oder Aceton stimmt die Zus. des Dampfgemisches mit der von van der Waals angegebenen Formel genau überein. Die sonstigen Abweichungen sind vielleicht auf das Entstehen dünner Flüssigkeitsschichten auf den Glasplatten des Apps. zurückzuführen. *E. S.*

William A. Noyes und R. R. Warfel. Die Siedepunktskurve für Mischungen von Äthylalkohol und Wasser [3]). — Die Sdpp. der A.-W.-Gemische wurden in dem Jonesschen App. [4]) bestimmt unter Benutzung eines in $^1/_{100}$ Grad geteilten Beckmann-Thermometers für A. von 100 Proz. bis 64 Proz. und eines in $^1/_{10}$ Grad geteilten Green-Thermometers für A. von 64 bis 0 Proz. 1 mm Druckunterschied bewirkt eine Änderung im Sdp. von 0,033°. In der folgenden Tabelle sind die Sdpp.$_{760}$ zusammengestellt:

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **36**, 461—468. — [2]) Daselbst, S. 232—238. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **23**, 463—468. — [4]) Amer. Chem. J. **19**, 581; JB. f. 1897, S. 388.

Proz. A.	Sdp.	Proz. A.	Sdp.	Proz. A.	Sdp.	Proz. A.	Sdp.
100,0	78,300	92,5	78,241	78,0	79,214	26,0	85,41
99,5	78,270	92,0	78,259	77,0	79,354	22,0	86,11
99,0	78,243	91,0	78,270	76,0	79,404	20,0	87,32
98,5	78,222	90,0	78,323	75,0	79,505	18,0	87,92
98,0	78,205	89,0	78,385	73,0	79,683	13,0	90,02
97,5	78,191	88,0	78,445	71,0	79,862	10,0	91,80
97,0	78,181	87,0	78,530	69,0	80,042	8,0	93,10
96,5	78,179	86,0	78,575	67,0	80,237	7,0	93,73
96,0	78,174	85,0	78,645	65,0	80,438	5,5	94,84
95,5	78,176	84,0	78,723	63,0	80,642	4,5	95,63
95,0	78,177	83,0	78,806	55,0	81,77	3,0	97,11
94,5	78,186	82,0	78,879	48,0	82,43	2,0	98,05
94,0	78,195	81,0	78,968	37,0	83,76	1,5	98,55
93,5	78,211	80,0	79,050	35,0	83,87	1,0	98,95
93,0	78,227	79,0	79,133	29,0	84,86	0,5	99,65

Das Minimum des Sdp. besitzt ein A. von 96 Gew.-Proz. oder 97,45 Vol.-Proz. 90,7%iger A. hat denselben Sdp. wie absoluter A. *E. S.*

Morris R. Ebersole. Siedepunktsminima und Zusammensetzung des Dampfes[1]. — Die Sdpp. von Mischungen von Benzol und Aceton wurden bei einer Reihe von Konzz. zwischen 0 und 100 Proz. bestimmt, ferner die Zus. des aus diesen Mischungen destillierenden Dampfes. Eine konstant siedende Mischung wurde nicht gefunden. Nach einer Hypothese von Bancroft sollen bei 2 Komponenten, deren Dampfdruckkurven sich bei irgend einer Temperatur schneiden, immer Mischungen mit einem maximalen oder minimalen Sdp. bestehen, und zwar bei beliebigem Druck. Vf. hat alle Substanzpaare in Tabellenform gesammelt, deren Dampfdruckkurven einen Schnittpunkt aufweisen, und findet, daß von 25 nur 20 eine konstant sd. Mischung bilden und der Hypothese entsprechen. Die Substanzpaare, deren Dampfdruckkurven sich nicht schneiden, werden auch aufgenommen, und es wird gezeigt, daß einige von ihnen konstant sd. Mischungen bilden. *Ba.*

P. Duhem. Über die Verdampfung eines Gemisches zweier flüchtigen Stoffe für den Fall, daß der eine Dampf sich dissoziieren kann[2]. — von Zawidzki hat die vom Vf. zuerst abgeleitete Formel über die Abhängigkeit der Zus. des Dampfes eines Gemisches flüchtiger Stoffe von der Zus. der Fl. auf den Fall ausgedehnt, daß einer der gemischten Dämpfe sich dissoziieren kann. Dasselbe Resultat, zu welchem Zawidzki durch Anwendung des Theorems von Moutier auf einen reversiblen isothermen Kreisprozeß gelangt ist, ergibt sich, wie Vf. nachweist, auch durch Benutzung der Methoden des thermodynamischen Potentials. *E. S.*

Ph. Kohnstamm. Über Dampfdrucke binärer Gemische, betrachtet im Lichte der Theorie von van der Waals[3]. — Aus der van der Waalsschen Theorie folgt, daß bei vollkommen mischbaren Fll., solange die Dampfphase verd. bleibt, beide Dampfdruckkurven nur ein Maximum bzw. ein Minimum besitzen können. Die scheinbare Ausnahme von diesem Satz, welche Konowalow bei dem Gemisch Propionsäure-W. gefunden hat, ist auf eine falsche Auslegung der Versuchsergebnisse zurückzuführen. Eine zweite Ausnahme bildeten die Messungen

[1] J. physic. Chemistry **5**, 239—255. — [2] Zeitschr. physik. Chem. **36**, 227—231. — [3] Daselbst, S. 41—62.

Linebargers an Benzol-Tetrachlorkohlenstoff. Vf. hat die Messungen an diesem Gemisch wiederholt; die Resultate sind mit der Theorie in Übereinstimmung. Trotzdem somit das Experiment den aus der Theorie folgenden Satz in allen untersuchten Fällen bestätigt hat, scheint er doch bei verschiedenen Forschern keine Anerkennung gefunden zu haben. Die nach der van der Waalsschen Theorie mit Einschluß einer Annahme von Berthelot möglichen Kurventypen für völlig mischbare Fll. sind: Die gerade Linie, die konkave, die konkave mit Wendepunkt, so daß der obere Teil konvex wird, die konkave mit Maximum. Ohne die Berthelotsche Annahme ergeben sich fünf weitere Möglichkeiten. *E. S.*

P. Duhem. Über die Verdampfung binärer Gemische [1]). — Die sogenannte Margulessche Formel, deren Priorität Kohnstamm [2]) für van der Waals beansprucht, ist vom Vf. zuerst aufgestellt worden. Der aus der Theorie von van der Waals folgende Satz, daß der Dampfdruck eines flüssigen Gemisches, dessen Zus. bei gegebener Temperatur stetig verändert wird, ein Maximum oder ein Minimum haben kann, nicht aber ein Maximum für eine bestimmte Konz. und ein Minimum für eine andere Konz., trifft nicht für alle Fälle zu, wie aus Messungen von Caubet [3]) an dem Gemisch Chlormethyl-Schwefeldioxyd hervorgeht. *E. S.*

N. Quint Gzn. Isothermen für Mischungen von Chlorwasserstoff und Äthan [4]). — Vf. bestimmte die Isothermen für Chlorwasserstoff und Äthan, sowie für Mischungen dieser beiden Stoffe bei verschiedenen Temperaturen. Aus den Zahlen geht hervor, daß die Gemische einen Maximaldruck und ein Minimum der kritischen Temperatur besitzen. Die Beobachtungen bestätigen die Beziehungen, welche nach der van der Waalsschen Zustandsgleichung zwischen den Konstanten a und b der einzelnen Stoffe und denjenigen einer Mischung bestehen müssen. Auch die kritischen Werte bestätigen mit guter Annäherung die Theorie. An den Beobachtungen wurden weiter drei aus der Zustandsgleichung abgeleitete Näherungsregeln geprüft, nämlich die Formel für die Volumkontraktion, welche bei der Mischung unter konstantem Druck stattfindet, die Formel für die Druckkontraktion und die Regel, daß ein Stoff in einem Gemenge den nämlichen Druck ausübt, als ob die anderen Moll. durch Moll. von ihrer eigenen Art ersetzt wären. — In der Hauptsache ist die Theorie durch die Beobachtungen über die Gemische von Chlorwasserstoff und Äthan bestätigt worden. *E. S.*

J. P. Kuenen. Mischungen von Chlorwasserstoffsäure und Methyläther [5]). — Gemische von HCl und Methyläther zeigen ein Maximum in der Kurve der Sdpp., womit ein Minimum im Dampfdruck zusammengeht. Da es wahrscheinlich ist, daß solchen Gemischen auch eine maximale kritische Temperatur zukommt, wurden die Gemische von Methyläther und HCl bei wechselnden Temperaturen auf ihren Dampfdruck untersucht. Jedoch findet schon unter 100° eine chemische Wirkung

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **36**, 605—606. — [2]) Daselbst, S. 41; vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Compt. rend. **131**, 108 (1900). — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **39**, 14—26. — [5]) Daselbst **37**, 485—489; Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **5**, 306—311.

zwischen den Komponenten unter Bildung von Chlormethyl statt, so daß die experimentellen Ergebnisse einigermaßen unsicher sind. Das Minimum des Dampfdruckes bleibt bis zum kritischen Punkt bestehen. HCl erhöht die kritische Temperatur des Methyläthers. Der Dampf des Gemisches zeigt abnorme D., welche vielleicht von der Bildung einer Verb. herrührt, vielleicht auch die Folge von hoher Attraktion ist. *E. S.*

F. A. H. Schreinemakers. Dampfdrucke ternärer Gemische [1]). — In einer Reihe von Abhandlungen beschäftigt sich Vf. mit den Erscheinungen in ternären Systemen mit Einschluß der Dampfphase. Es werden behandelt: I. Die ζ-Fläche; II. die homogenen Gemische, und zwar: die Verdampfungs- und Kondensationskurven, der Einfluß einer dritten Komponente auf den Aggregatzustand eines binären Gemisches, der Einfluß des Druckes und der Temperatur auf die Lage der Verdampfungs- und Kondensationskurve, die Dest. und der Verlauf der Verdampfungs-, Kondensations- und Destillationskurven, wenn die Konz. einer oder zweier Komponenten in dem ternären Gemisch sehr klein wird; III. die heterogenen Gemische und zwar: die Verdampfungs- und Kondensationskurven, sowie der Einfluß von Druck und Temperatur auf die Lage dieser Kurven, das Dreiphasensystem $L_1 + L_2 + D$ (L_1 und L_2 : flüssige Phasen, D : Dampfphase), die Dest. und Gemische mit drei Schichten; IV. der Einfluß von Fremdkörpern auf den Dampfdruck oder Sdp. binärer Gemische: a) homogener, b) heterogener Gemische. — Die Einzelergebnisse können im Referat nicht wiedergegeben werden. *E. S.*

Stöchiometrie der Lösungen.

W. Nernst. Zur Theorie der Lösungen [2]). — Während in sehr verd. Lsgg. die Gasgesetze exakt gelten, treten in höheren Konzz. Abweichungen auf. In Lsgg., welche Ionen enthalten, sind diese Abweichungen schon in relativ verd. Lsgg. deutlich bemerkbar. Nach Jahn werden in nicht zu konz. Lsgg. lediglich durch die Wechselwirkung der Ionen untereinander diese Abweichungen bedingt; dagegen glaubt Vf., daß auch zwischen Ionen und elektrisch neutralen Moll. eine solche störende Wechselwirkung stattfindet. Unter Berücksichtigung dieser Wechselwirkungen entwickelt Vf. eine Theorie der „nicht idealen" Lsgg. — Bei einer stark verd. Lsg. ist: $\pi_1 = A_1 . c_1$, $\pi_2 = A_2 . c_2$ usw., wenn π den Dampfdruck, A einen Proportionalitätsfaktor und c die Konz. der betreffenden Molekelgattung bedeutet. Für konzentriertere Lsgg., in welchen drei gelöste Molekelgattungen vorhanden sind, gelten Ausdrücke von der Form:

$$\pi_1 = A_1 c_1 (1 + \alpha_1 c_1 + \alpha_{12} c_2 + \alpha_{13} c_3)$$

oder

$$\pi_1 = A_1 c_1 e^{\alpha_1 c_1 + \alpha_{12} c_2 + \alpha_{13} c_3},$$
$$\pi_2 = A_2 c_2 e^{\alpha_2 c_2 + \alpha_{21} c_1 + \alpha_{23} c_3},$$
$$\pi_3 = A_3 c_3 e^{\alpha_3 c_3 + \alpha_{31} c_1 + \alpha_{32} c_2}.$$

α_1, α_2, α_3 sind Koëffizienten, welche der gegenseitigen Wechselwirkung gleichartiger, α_{12} usw. solche, welche der gegenseitigen Wechselwirkung

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **36**, 257—289; 413—449; 710—740; **37**, 129—156; 227—255. — [2]) Daselbst **38**, 487—500.

verschiedenartiger Moll. Rechnung tragen. Aus diesen Grundgleichungen, welche bis zu ziemlich hohen Konzz. zutreffen dürften, entwickelt Vf. Formeln für den osmotischen Druck, die Gefrierpunktserniedrigung, das Massenwirkungsgesetz, die Löslichkeit, die EMK und die Verdünnungswärme, bei denen die α-Glieder als Korrektionsfaktoren eingeführt sind. Grundlegend für den weiteren Ausbau der Theorie der Lsgg. wird die Bestimmung dieser α-Werte sein. In einem Nachtrag erwidert der Vf. auf die von Arrhenius[1]) gegen seine Theorie der elektromotorischen Wirksamkeit der Ionen in ihrer Anwendung auf nicht völlig dissoziierte Lsgg. erhobenen Einwände. *E. S.*

G. Wyrouboff. Untersuchungen über die Lösungen[2]). — Man betrachtet heute eine Lsg. als ein homogenes Gemisch von zwei oder mehreren Körpern nach unbestimmten Verhältnissen. Nach dieser Definition gehören in dieselbe Kategorie die Okklusion des Wasserstoffs in Palladium, die Lsg. von Chlornatrium in W. und die Lsg. von Zink in Salzsäure. Vf. sieht in dem Vorgang der Lsg. vor allem den Zerfall der Moll., welche die festen Körper zusammensetzen. Diese Aufhebung der Kohäsionskraft zwischen den Moll. erfordert eine gewisse Arbeit; jede Auflösung muß daher unter Wärmeabsorption erfolgen, und die manchmal zu beobachtende Wärmeentwickelung rührt von sekundären Ursachen her, wie von polymorphen Umwandlungen, Verbb. mit dem Lösungsmittel usw. Desgleichen muß jeder Körper in der Wärme löslicher sein als in der Kälte; die Ausnahmen beruhen auf Bildung weniger löslicher Modifikationen oder Verbb. In der Tat steht die Löslichkeit mit dem thermischen Effekt der Auflösung in direkter Beziehung (Le Chatelier). Da eine chemische Verb. in sehr verschiedenen Formen mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften auftreten kann, so sind die Teile der festen Körper nach Vf. verhältnismäßig komplexe Aggregate, die aus einer mehr oder weniger großen Zahl von chemischen Moll. bestehen. Bei der Auflösung werden diese „kristallinischen Partikeln“ nicht sofort in chemische Moll. gespalten, wie folgender Versuch zeigt: Wenn man bei 25° eine 20%ige Lsg. des oberhalb 33° kristallisierenden wasserfreien Natriumsulfats (Thenardit) und eine gleich konz. Lsg. von zuvor geschmolzenem Na_2SO_4 herstellt und beide Lsgg. sofort mit dem gleichen Vol. A. versetzt, so fällt aus der ersten Lsg. $Na_2SO_4 . 10\,H_2O$, aus der zweiten Lsg. Thenardit. Setzt man den A. nicht sofort zu oder läßt man das geschmolzene Salz erst lange an der Luft liegen, so fällt aus beiden Lsgg. das Dekahydrat aus. Dieser Versuch zeigt nicht nur, daß die kristallinischen Partikeln mehr oder weniger lange in der Lsg. als solche bestehen bleiben, sondern auch, daß sie sich unter gewissen Bedingungen in andere morphologisch oder chemisch verschiedene Partikeln umwandeln können. Hieraus ergibt sich eine einfache Erklärung für die Erscheinung der Übersättigung. Folgende Bedingungen sind nach Vf. für die Übersättigung notwendig: 1. Der Körper muß wenigstens zwei verschiedene Formen oder Hydratationsstufen besitzen; 2. die Form oder Hydratationsstufe, welche sich bei höherer Temperatur bildet, muß löslicher sein als diejenige, welche bei niedrigerer Temperatur entsteht;

---

[1]) Arrhenius, Zeitschr. physik. Chem. **36**, 28; vgl. diesen JB. unter Elektrochemie, Leitfähigkeit. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **25**, 105—130.

3. die Lsg. ist für die löslichste Modifikation nicht gesättigt; 4. die Partikeln der löslichsten kristallinischen Form können bei Temperaturen existieren, welche niedriger sind als diejenigen, bei welchen die Kristallbildung möglich ist; 5. die Lsg. enthält keine Keime der am wenigsten l. Form. Die Auffassung des Vfs. erklärt auch einige mit derselben scheinbar unvereinbare Tatsachen. Nach Lecoq de Boisbaudran wird aus einer sehr konz. Nickelsulfatlsg. durch einen Kristallsplitter von $CoSO_4 . 6 H_2O$ oder $FeSO_4 . 6 H_2O$ das monokline Hydrat $NiSO_4 . 6 H_2O$ ausgefällt, und doch ist dieses Hydrat leichter l. als die beiden anderen bekannten Hydrate: $NiSO_4 . 7 H_2O$ und das quadratische $NiSO_4 . 6 H_2O$. Vf. hat aber noch ein viertes Hydrat des Nickelsulfats aufgefunden, nämlich $NiSO_4 . 5 H_2O$, welches noch leichter l. ist als $NiSO_4 . 6 H_2O$. — Auch die Tatsache, daß das Monokaliumorthophosphat sehr leicht übersättigte Lsgg. bildet, erklärt sich in ähnlicher Weise durch den bisher übersehenen Dimorphismus dieses Salzes.. Wenn die verschiedenen Modifikationen eines Salzes ungefähr gleich beständig sind, so können sie in einem mehr oder weniger großen Temperaturintervall in der Lsg. nebeneinander existieren. Als Beispiel der Koexistenz polymorpher Verbb. führt Vf. das monokline und das trikline Rubidiumbichromat an, welche gleich l. und bei allen Temperaturen unbegrenzt lange nebeneinander beständig sind. Auch verschiedene Hydrate desselben Salzes können nebeneinander im Gleichgewicht sein. Als Beispiele werden erwähnt das Ceriumsulfat mit 8 Moll. H_2O und das mit 9 Moll. H_2O und die entsprechenden Hydrate des Thoriumsulfats, sowie verschiedene Hydrate des Cadmiumkaliumsulfats. Die Darstellungsweise und Löslichkeitsverhältnisse der verschiedenen Hydrate dieser Salze werden eingehend erörtert. Vf. kommt zu dem Schlusse, daß man zwei verschiedene Arten von Übersättigung unterscheiden müsse: eine unbeständige Art, welche bei Modifikationen oder Hydraten auftritt, die sich bei bestimmter Temperatur schnell und vollständig umwandeln, und welche durch Keimwirkung aufgehoben wird, und eine sehr beständige Art, die nur durch eine passende Temperaturerhöhung aufgehoben wird, durch welche die Teile der einen in der Lsg. befindlichen Form zerstört werden. *E. S.*

Guinchant. Kompressibilität der Lösungen [1]). — Die Messungen des Vfs. über die Einw. des Druckes auf das Vol. eines gelösten Körpers erstreckten sich auf A., Essigsäure, Isobutylalkohol, Aceton, Zucker, Resorcin und Harnstoff. Es zeigte sich, daß — wenigstens für das untersuchte Druckintervall von 1 bis 4 atm. — die Differenz zwischen dem Vol. der Lsg. und dem Vol. des Lösungsmittels vom Drucke unabhängig ist. Man muß daher annehmen, daß die Volumänderung beim Auflösen eines Körpers in W. von einer Änderung des Lösungsmittels und nicht von einer Änderung des Vol. der gelösten Moll. herrührt. *E. S.*

L.-C. de Coppet. Über die molekulare Erniedrigung der Temperatur des Dichtemaximums von Wasser durch Lösungen von Chloriden, Bromiden und Jodiden des Natriums, Kaliums, Lithiums und Ammoniums und die gegenseitigen Beziehungen dieser Erniedrigungen [2]). — Die Erniedrigung der Temperatur des Dichtemaximums von W. ist der Menge der gelösten Substanz proportional, während die mol. Erniedri-

---

[1]) Compt. rend. 132, 469—472. — [2]) Daselbst, S. 1218—1220.

gung ungefähr konstant ist. Nur die Lithiumsalze bilden eine Ausnahme; ihre mol. Erniedrigung nimmt mit der Konz. der Lsg. zu. Die Mittelwerte der mol. Erniedrigung der untersuchten Salze sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	Chlorid	Bromid	Jodid
Rubidium	11,7°	13,2°	15,6°
Kalium	11,6	12,8	15,4
Natrium	13,2	14,5	17,0
Lithium	6,0	7,0	8,3
Ammonium . . .	7,2	8,7	11,1

Die Natriumsalze zeigen die größte Erniedrigung. Es folgen die Rubidium- und die Kaliumsalze, welche ungefähr die gleiche Erniedrigung aufweisen. Die Salze des Lithiums bewirken nur halb so große Erniedrigungen. Das Ammonium steht zwischen Kalium und Lithium. Weiter ergibt sich, daß die Bromide stets mehr erniedrigen als die Chloride und die Jodide mehr als die Bromide und daß das Verhältnis zwischen den Erniedrigungen der Chloride und der Bromide, sowie der Bromide und Jodide bei allen Metallen der Gruppe das gleiche ist. *E. S.*

J. A. Groshaus. Isobare wässerige Lösungen [1]). — Die Densitätszahlen B aller chemischen Elemente sind ganze Zahlen, und zwar gleich oder größer als 1; die Densitätszahl einer chemischen Verb. ist gleich der Summe der Densitätszahlen der in der Verb. enthaltenen Elemente. Unter isobaren Lsgg. versteht Vf. solche Lsgg., welche ein Mol. einer chemischen Verb. von der gleichen Densitätszahl B in der gleichen Zahl Aq Wassermoll. gelöst enthalten. Derartige Lsgg. besitzen, wie der Vf. an einer Reihe von Beispielen zeigt, die gleiche Dichte, z. B. $LiNO_3$, $NaCl$ und Natriumformiat ($B = 8$), $LiBr$ und KNO_3 ($B = 11$), $NaBr$ und $MgCl_2$ ($B = 13$), $SrBr_2$ und $Ba(NO_3)_2$ ($B = 31$) usw. Vf. leitet für die wäss. Lsgg. zwei Gleichungen ab, von denen die eine mit Bezug auf das Mol.-Gew. A als die A-Formel, die andere mit Bezug auf die Densitätszahl B als die B-Formel bezeichnet wird. Aus beiden Gleichungen ergibt sich die Interpolationsformel: $d\frac{t^0}{t^0} - 1 = \frac{v}{Aq + \lambda}$, welche die beobachtete Dichte (d) mit großer Genauigkeit wiedergibt. Die Größen v und λ lassen sich sowohl durch Größen der A-Formel als durch solche der B-Formel ausdrücken. Aus den beiden so erhaltenen Ausdrücken für v resultiert die Gleichung: $r = A + 18\,M - 6\,B\gamma$. r ist die Differenz zwischen dem Vol. der Lsg. und dem Vol. des W., γ ein Koëffizient, der die Densitätszahl B stetig begleitet, sobald sich die Substanzen in Lsg. befinden, und dessen Wert meist gleich $\sqrt{1,5}$ ist. Die Größe M hat für die verschiedenen gelösten Substanzen verschiedene Werte. So ist $M = 0$ für Verbb. von der Zus. $R'OH$ oder $R''(OH)_2$ oder $R''(ClO_3)_2$. Für Ameisensäure ist $M = 1$, für Essigsäure $= 2,25$, für Propionsäure $= 3,50$ usw.; für jedes CH_2 nimmt M um 1,25 zu. $M = 1$ für Verbb. $R'X$ und $R''X_2$, wo X entweder F, Cl, Br, J oder NO_2 ist, ferner für $R'''Cl_3$, R'_2CrO_4 und JO_6H_5; $M = -1$ für R'_2CO_3 und R'_2SO_4. Damit

[1]) Zeitschr. phyisk. Chem. 38, 163—174.

wäss. Lsgg. isobar sind, müssen nicht nur die Densitätszahlen B, sondern auch die Werte M gleich sein. Die Gleichung für r gestattet, da γ meist $= \sqrt{1,5}$ ist, von den drei Größen r, M und B die eine zu berechnen, wenn die beiden anderen bekannt sind. — Anscheinend stehen die Werte der Größe γ in engem Zusammenhang mit der Tatsache, daß der im W. gelöste Körper die der Troutonschen Konstante 21,139 entsprechende latente Verdampfungswärme besitzt, während für den auflösenden Körper (das Wasser) selbst die Verdampfungswärme der Konstante 25,89 entspricht. Der Wert für $\gamma : \sqrt{1,5} = 1,2247$ stimmt mit dem Verhältnis $\frac{25,89}{21,139} = 1,2247$ vollkommen überein. Für die Richtigkeit dieser Hypothese führt Vf. verschiedene Gründe an. *E. S.*

Albert Colson. Über die Verdünnungskonstante der Salzlösungen [1]). — Die Temperatur, bei welcher die Verdünnung einer Salzlsg. mit keiner Wärmetönung verbunden ist, hängt nur von der Natur des gelösten Körpers ab und ist für jeden Körper eine charakteristische Konstante. Dieser Nullpunkt liegt für NaCl bei 52°, für KCl bei 64,5°, für $NaNO_3$ bei 116° und für KNO_3 bei 122°. *E. S.*

F. W. Skirrow und H. T. Calvert. Salzabscheidung durch Eindampfen verdünnter Lösungen [2]). — Vf. erörtert die Bedingungen, unter welchen durch Eindampfen verd. Lsgg. Salzabscheidung erfolgen kann. *E. S.*

G. Haffner. Über die innere Reibung von alkoholischen Salzlösungen [3]). — Vf. untersuchte die innere Reibung von Lsgg. einiger Salze in A.-W.-Gemischen, um zu prüfen, ob sich die von Sprung bei einigen wäss. Salzlsgg. gefundenen Minima in den Kurven, welche die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Konz. darstellen, auch bei alkoh. Lsgg. dieser Salze finden, und ob die Arrheniussche Formel auch für alkoh. Lsgg. zutrifft. Es zeigte sich, daß solche Lsgg., bei denen als Lösungsmittel A.-Gemische mit wenig A. verwendet wurden, sich in ihrem Verhalten den wäss. Lsgg. anschließen; auch fallen die Sprungschen Minima, ebenso wie bei wäss. Lsgg., auf eine um so geringere Konz., je höher die Temperatur ist. Dagegen zeigen Lsgg., bei welchen als Lösungsmittel A.-Gemische mit sehr viel A. oder absoluter A. verwendet wurden, ganz abweichende Eigenschaften. Für diese Lsgg. gelten folgende Regeln: Ein Zusatz von Salz vergrößert in allen Fällen die innere Reibung, und zwar im Anfang stärker, später weniger stark; die Kurven, welche die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Konz. darstellen, sind mithin nach unten konkav, woraus weiter hervorgeht, daß die Arrheniussche Formel, die immer nach unten konvexe Kurven darstellt, hier nicht anwendbar ist; es kann auch kein Sprungsches Minimum stattfinden, vielmehr scheinen Maxima vorkommen zu können; der die innere Reibung vergrößernde Einfluß des zugesetzten Salzes nimmt mit zunehmender Temperatur ab, wie dies auch bei den Lsgg. von Nichtelektrolyten in W. der Fall ist. — Zwischen diesen beiden Gruppen von alkoh. Lsgg. gibt es Übergangsstufen, welche einige

[1]) Compt. rend. **133**, 1207—1209. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **37**, 217—219. — [3]) Physik. Zeitschr. **2**, 739—742.

Eigenschaften mit der ersten, andere mit der zweiten Gruppe gemein haben. *E. S.*

A. Ponsot. Dampfdruck der Lösungen. Hypothese von Arrhenius[1]). — Vf. leitet folgende Sätze ab: 1. Wenn in einem Lösungsmittel, welches an der chemischen Rk. nicht teilnimmt, die Substitution eines Körpers *B* in der Verb. *BC* durch den Körper *A* unter Wärmeentwickelung sich vollzieht, so ist der Dampfdruck des Lösungsmittels größer, wenn es eine gegebene Menge von *AC*, als wenn es eine äquivalente Menge von *BC* enthält. Die zahlreichen Untersuchungen von Tammann über den Dampfdruck wäss. Salzlsgg. bestätigen diesen Schluß. 2. Wenn man das Gesetz der Moduln auf Salzlsgg. anwendet, so kann man es folgendermaßen vervollständigen: Ein Radikal, welches ein anderes unter Wärmeentwickelung ersetzt, hat kleinere kryosk., osmotische und tonometrische Moduln als das andere. — In der Hypothese von Arrhenius sind die Moduln der Radikale von ihrer Natur unabhängig. *E. S.*

L. Errera. Über die Myriotonie als Einheit bei osmotischen Messungen[2]). — Vf. empfiehlt, dem osmotischen Drucke und dem Gasdrucke eine und dieselbe rationelle Einheit zugrunde zu legen. Da die „Atmosphäre" eine willkürliche und überdies keine unveränderliche Einheit ist, so schlägt Vf. als Druckeinheit die „Myriotonie" (τ_M) vor, d. h. den Druck von 10000 Dynen pro qcm Oberfläche. Diese Größe entspricht ungefähr $^1/_{100}$ atm.; die Größenordnung ist für Messungen und Rechnungen sehr bequem. Die fundamentale Gleichung $p\,v = i\,R\,T$ nimmt, wenn R in der neuen Einheit ausgedrückt wird, die Gestalt an:

$$p\,\tau_M v = 8{,}32\,i\,T.$$ *E. S.*

H. N. Morse und D. W. Horn. Die Darstellung von osmotischen Membranen durch Elektrolyse[3]). — Die Versuche zur Herstellung passender halbdurchlässiger Membranen zur Bestimmung des osmotischen Druckes haben bisher zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt. Die Vff. haben nun folgendes elektrolytisches Verfahren ausgearbeitet: Eine Lsg. eines Kupfersalzes und eine Ferrocyankaliumlsg. sind durch eine mit W. durchtränkte poröse Wand voneinander getrennt. Läßt man von einer Elektrode in der einen Lsg. zu der in der anderen Lsg. befindlichen Elektrode einen elektrischen Strom fließen, so treffen sich die Kupfer- und die Ferrocyanionen im Innern der Wand, und es bildet sich eine zusammenhängende Membran, die auf jeder Seite von der Wand gestützt wird. Nach vielfachen Versuchen gelang es den Vffn., Membranen herzustellen, die einen Druck von 4,5 atm. aushalten. Darüber hinaus konnte die Haltbarkeit der Membran nicht untersucht werden, weil die Verbindungsstelle zwischen Manometer und Zelle nicht mehr dicht blieb. *E. S.*

G. Flusin. Über die Osmose durch eine Ferrocyankupfermembran[4]). — Vf. bestimmte den osmotischen Druck und die Geschwindigkeit der Osmose für wäss. Lsgg. von Glucose, Saccharose, Harnstoff, Amygdalin und Antipyrin. Auch die Durchlässigkeit der Ferrocyankupfermembran für die einzelnen Substanzen wurde untersucht. Die besten Resultate

---

[1]) Compt. rend. **133**, 341—344. — [2]) Belg. Acad. Bull. 1901, S. 135—153. — [3]) Amer. Chem. J. **26**, 80—86. — [4]) Compt. rend. **132**, 1110—1112.

wurden erhalten, wenn die Membran sich auf der Innenseite der porösen Zelle befand. Die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Werte des osmotischen Druckes war befriedigend. Nur der Harnstoff zeigte eine beträchtliche Abweichung, welche von der Durchlässigkeit der Membran für diese Substanz herrührt, während die übrigen Substanzen die Membran nicht in nennenswerter Weise passieren. Die Geschwindigkeit der Osmose ist von der Oberfläche und der Dicke der Membran abhängig; sie ist für jedes Gefäß verschieden. Für dasselbe Gefäß sind die Geschwindigkeiten proportional den osmotischen Drucken und folglich umgekehrt proportional den Mol.-Geww. *E. S.*

Max Oker-Blom. Die Resorption einer Lösung durch eine andere [1]. — Bringt man in eine unten mit einer Ferrocyankupfermembran verschlossene Glasröhre eine Kupfersulfatlsg. und stellt die Röhre in ein etwas konzentriertere NaCl-Lsg. enthaltendes weiteres Gefäß, so beobachtet man zunächst ein Sinken, später ein Steigen des Flüssigkeitsfadens in der aufgesetzten Steigröhre. Die Erklärung dieser Erscheinung ist folgende: Da die Ferrocyankupfermembran für $CuSO_4$ undurchlässig ist, dagegen dem W. und auch NaCl den Durchtritt gestattet, so wird wegen des größeren osmotischen Druckes der Außenlsg. W. durch die Membran nach außen dringen, wodurch das Sinken des Flüssigkeitsfadens bedingt wird. Das NaCl wandert inzwischen durch die Membran nach innen, und in dem Maße, als dies geschieht, wird das Sinken des Fadens immer langsamer und hört schließlich ganz auf, wenn zu beiden Seiten der Membran die gleiche mol. Konz. herrscht. Die Diffusion des NaCl schreitet jedoch so lange fort, bis in der gesamten Fl. die Konz. an NaCl die gleiche geworden ist. Im Innern der Röhre entsteht daher allmählich ein osmotischer Überdruck, der sich durch das Steigen des Flüssigkeitsfadens in der Steigröhre zu erkennen gibt. Die Versuche zeigen also, daß eine Lsg., welche einen niedrigeren osmotischen Druck besitzt, eine solche von höherem osmotischen Drucke durch osmotische Vorgänge in sich aufnehmen oder resorbieren kann, sobald die Fll. durch eine Scheidewand getrennt sind, welche den gelösten Stoff der ersteren nicht durchläßt, während die Bestandteile der anderen Lsg. die Wand passieren können. Die schließlich wirksame osmotische Druckkomponente des Systems, welche Vf. als Resorptionsdruck bezeichnet, ist für die Auffassung der Resorptions- und Sekretionserscheinungen im Organismus von großer Bedeutung. *E. S.*

C. Dieterici. Über die Beziehung zwischen osmotischem Druck und osmotischer Arbeit [2]. — Die Abhandlung enthält eine Zusammenstellung der Ergebnisse der zwischen Noyes und dem Vf. über den im Titel genannten Gegenstand stattgefundenen Diskussion. *E. S.*

Vl. von Türin. Ein Zusatz zu meiner Abhandlung [3]: „Über den Betrag, um welchen die Wechselwirkungen der Ionenladungen den osmotischen Druck vermindern [4]. — Die Hauptergebnisse seiner Ausführungen faßt Vf. folgendermaßen zusammen: Die elektrostatische Energie eines Systems von kugelförmigen „Lösungsstücken" wird durch

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 37, 744—750. — [2]) Daselbst, S. 220—222. — [3]) Daselbst 34, 403; JB. f. 1900, S. 14. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 36, 524—528.

die Gesamtoberfläche derselben bedingt. Der Betrag W der elektrostatischen Energie, welcher in diesem Falle einer Flächeneinheit entspricht, wird durch die Gleichung ausgedrückt: $W = 0{,}4 \,.\, Q \,.\, K \,.\, D^{-1} \,.\, q$, worin Q die Summe der Ladungen einer Masseneinheit von H-Ionen, K die Konz. (Masse pro Volumeneinheit) der Ionen einer Gattung, dividiert durch das Äquivalentgewicht derselben, D die D. C. der Lsg. (des Lösungsmittels) und q die nach einem absoluten elektrostatischen Maßsystem gerechnete Ladung eines Ions bezeichnet. In wäss. Lsg. entspricht jedem qcm der Kugeloberfläche eine elektrostatische Energie, deren Betrag w in Ergs rund durch die Gleichung gegeben ist: $w = 1{,}5 \times 10^9 \,.\, k \,.\, q$ $[k = 1000\, K]$. Die aus irgend welchen geometrisch ähnlich gestalteten „Lösungsstücken“ bestehenden Systeme haben einen Betrag an elektrostatischer Energie, der dem Flächeninhalt der Gesamtfläche proportional ist. *E. S.*

Harry C. Jones und B. Palmer Caldwell. Beitrag zum Studium wässeriger Lösungen von Doppelsalzen. IV. Jodide, Cyanide, Nitrate und Sulfate [1]). — Im Anschluß an die früheren Untersuchungen [2]) haben Vff. die Lsgg. einiger Doppeljodide, -nitrate, -sulfate und -cyanide studiert. Der Grad des Zerfalls wurde ermittelt durch Vergleich der mol. Leitfähigkeit der Doppelsalze mit der Summe der Leitfähigkeiten der einzelnen Bestandteile bei derselben Konz., sowie auch durch Gefrierpunktsmessungen. Die Ergebnisse sind folgende: Die Doppeljodide von Strontium und Cadmium und von Kalium und Cadmium sind in konz. Lsg. weitgehend unzers., ebenso die Doppelnitrate von Ammonium mit Praseodym und Neodym und Kaliumquecksilbercyanid. Jedoch zerfallen die Nitrate schon völlig in verhältnismäßig geringer Verdünnung, während die übrigen noch in ziemlich starker Verdünnung weitgehend unzers. bleiben. Die Doppelsulfate von Ammonium mit Cadmium, Kupfer, Magnesium, Eisen, Nickel und das Nickelkaliumsulfat sind ebenfalls in konz. Lsgg. zum Teil beständig und auch in recht verd. Lsgg. noch nicht vollständig in ihre Komponenten dissoziiert. Die Leitfähigkeitsmessungen an Doppelsalzen und den entsprechenden Gemischen der Komponenten zeigen, daß der Gleichgewichtszustand bei gleicher Konz. in beiden Fällen nicht notwendig derselbe zu sein braucht. Cadmiumsulfat, Kaliumcadmiumjodid, Praseodymnitrat und Ammoniumpraseodymnitrat zeigen eine mol. Gefrierpunktserniedrigung, welche mit der Verdünnung nicht regelmäßig ansteigt, sondern bei der Konz. von etwa 0,2 n ein deutliches Minimum aufweist; bei Zunahme der Konz. steigt die mol. Erniedrigung beträchtlich. *E. S.*

Kurt Arndt. Über Neutralsalze [3]). — Da in Lsgg. von gleicher Konz. KOH etwas schwächer dissoziiert ist als HCl und HNO_3, so werden wäss. Lsgg. von KCl und KNO_3 wie äußerst schwache Säuren wirken, desgleichen NaCl und $NaNO_3$, während wäss. Lsgg. von K_2SO_4 und Na_2SO_4 infolge der größeren Stärke von KOH und NaOH gegenüber H_2SO_4 einen kleinen Überschuß von Hydroxylionen enthalten. Mit diesem

---

[1]) Amer. Chem. J. **25**, 349—390. — [2]) Vgl. Jones und Mackay, Amer. Chem. J. **19**, 83; JB. f. 1897, S. 336; Jones und Ota, Amer. Chem. J. **22**, 5; JB. f. 1899, S. 299; Jones und Knight, Amer. Chem. J. **22**, 110; JB. f. 1899, S. 299. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **28**, 364—370.

schwach sauren bzw. schwach basischen Charakter der sogenannten Neutralsalze steht die Wirkung des Zusatzes dieser Salze auf die Verseifung von Äthylacetat, die Zuckerinversion und die Birotation der Glucose qualitativ in Einklang. *E. S.*

G. Doyer van Cleeff. Demonstration der Wirkung normaler Salze auf Lösungen, welche Hydroxylionen enthalten [1]). — Die Wirkung des Zusatzes eines Elektrolyten zu der Lsg. eines anderen Elektrolyten ist in vielen Fällen, zumal wenn die Dissoziationsverhältnisse der beiden Elektrolyte sehr verschieden sind, durch Indikatorrkk. leicht zu demonstrieren. Vf. beschreibt einige derartige Fälle. *A. Wirkung der Ammoniumsalze.* Lsgg. von Natrium-, Kalium-, Calcium- und Baryumhydroxyd, welche durch Phenolphtaleïn rot gefärbt sind, werden durch Zusatz von Ammoniumsalzen entfärbt, ebenso die durch Hydrolyse alkalisch reagierenden Lsgg. von Borax, Natriumcarbonat, Natriumphosphat und Natriumsilikat. Diese Erscheinung wird bedingt durch die Vereinigung der OH'-Ionen der alkalischen Medien mit den zugefügten $NH_4^{\cdot}$-Ionen zu wenig dissoziiertem Ammoniak. Dieselbe Rk. erklärt auch die durch Ammoniumsalze hervorgerufene Umwandlung der grünen Lsg. des Kaliummanganats in die rote Lsg. des Kaliumpermanganats; denn die schon durch W. erfolgende Zers. des Manganats nach der Gleichung: $3MnO_4'' + 4H^{\cdot} + 4OH' = 2MnO_4' + MnO_2 + 4OH' + 2H_2O$ wird durch die Vereinigung der OH'-Ionen mit den $NH_4^{\cdot}$-Ionen befördert. In derselben Weise ist auch die Umwandlung von Kaliumchromat in Kaliumbichromat durch Ammoniumsalze zu deuten, ebenso die bekannten Rkk. der Ammoniumsalze auf Lsgg. von Magnesium- und Manganverbb. Es ergibt sich ferner, daß Salze schwacher Säuren in Lsgg. von Ammoniumsalzen erheblich mehr l. sein müssen als in W.; Vf. hat dies bei Versuchen mit Manganborat, Bleiweiß (auch Magnesiumoxyd) bestätigt gefunden. — Eine blaue Lackmuslsg. wird durch NH_4Cl violett gefärbt. Vf. erklärt dies aus der durch den Zusatz von Ammoniumsalzen gesteigerten Hydrolyse des azolithminsauren Kaliums, wodurch eine größere Menge nicht dissoziierter Azolithminsäure gebildet wird. *B. Wirkung von Kalium- und Natriumchlorid.* Durch Phenolphtaleïn hellrot gefärbte Lsgg. von Ammoniumhydroxyd werden durch Zusatz von Kalium- oder Natriumchlorid dunkelrot; hellrote Lsgg. verdünnter Laugen werden durch Kalium- oder Natriumchlorid schwächer. — Der Zusatz von Chlorkalium zu einem Gemisch von Kaliummanganat und Kaliumhydroxyd beschleunigt wegen der Verminderung der OH'-Ionen die Umwandlung des Manganats in Permanganat. Aus Lsgg. von Na- und K-Silikat wird durch KCl oder NaCl Kieselsäure abgeschieden. *C. Wirkung von Hydroxylaminchlorhydrat.* Hydroxylamin ist ebenso wie Ammoniak wenig dissoziiert. Daher werden durch Phenolphtaleïn schwach rot gefärbte Lsgg. von Natriumcarbonat, Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Baryum- und Calciumhydroxyd durch Hydroxylaminchlorhydrat entfärbt. *E. S.*

G. Vaillant. Die Farbe der Ionen [2]). — In einem Spektrophotometer nach Gouy wurden die verd. Lsgg. der *Permanganate* von K, Ba und Zn bei vier verschiedenen Wellenlängen des einfallenden Lichtes

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**, 198—205. — [2]) Compt. rend. **133**, 366—368.

photometriert. Der auf äquivalente Mengen berechnete Absorptionskoëffizient erwies sich für jede Wellenlänge unabhängig vom Kation, ein Zeichen für praktisch vollständige Dissoziation. Durch Zusatz von Nitraten oder Sulfaten derselben Kationen wurde versucht, die Dissoziation der Permanganate zurückzudrängen, so daß sich über die Farbe der Ionen die der undissoziierten Moll. lagern sollte. Die Änderungen der Absorption waren aber so gering, daß sie nur qualitativ bestätigt werden konnten. *A.*

A. Hantzsch und August Vagt. Über den Zustand gelöster Stoffe auf Grund von Verteilungsversuchen [1]). — Hantzsch und Sebaldt [2]) haben gezeigt, daß die Teilungskoëffizienten gewisser Körper mit der Temperatur und manchmal auch mit der Konz. sich ändern. Die Untersuchungen sind von den Vffn. auf eine Reihe möglichst verschiedenartiger Körper ausgedehnt worden. Die Resultate sind kurz zusammengefaßt folgende: Für Quecksilberchlorid in W. und Toluol, Cyanwasserstoff in W. und Bzl., Äthylencyanid in W. und Chlf., Aceton in W. und Toluol, Formaldehyd in W. und Ä., Chloralhydrat in W. und Ä. und in W. und Toluol wurde Gültigkeit des Nernstschen Verteilungssatzes konstatiert. Der Teilungskoëffizient dieser Körper zwischen W. und dem indifferenten Lösungsmittel wird weder durch Temperatur oder Konz., noch durch einen zweiten gelösten Stoff merklich beeinflußt. Die genannten Stoffe werden daher in den beiden Lösungsmitteln in derselben Form, und zwar als einfache Moll. vorhanden sein. Bei einer Reihe von Systemen ist jedoch der Verteilungssatz nicht gültig; der Teilungskoëffizient zwischen W. und einem indifferenten Lösungsmittel ist von der Temperatur oder der Konz. oder von der Ggw. gewisser anderer Stoffe mehr oder weniger abhängig. Diese Änderung des Teilungskoëffizienten zeigt sich in erheblichem Maße nur dann, wenn das eine Lösungsmittel W. oder eine Verb. vom Wassertypus, z. B. Ä. oder Glycerin, und das andere Lösungsmittel ein Kohlenwasserstoff, z. B. Toluol, oder Chlf. ist. Der in der wäss. Schicht verbleibende Anteil wird mit steigender Temperatur immer kleiner; die Abnahme des Teilungskoëffizienten erfolgt jedoch nicht linear, sondern nach einer hyperbelähnlichen Kurve, die sich von 0° an mit zunehmender Temperatur stark krümmt und gegen 100° sich der als Abscisse aufgetragenen Temperaturachse asymptotisch nähert. Die Änderung des Teilungskoëffizienten ist wahrscheinlich durch eine Zustandsänderung des Stoffes in der wäss. Lsg. bedingt; das W. bildet mit den genannten Körpern Hydrate nach unbestimmten oder wenigstens vorläufig unbestimmbaren Verhältnissen. Diese Annahme einer spezifischen Wirkung zwischen W. bzw. einem Lösungsmittel vom Wassertypus und dem gelösten Stoffe, also die Existenz von Hydraten, Alkoholaten, Ätheraten, Glycerinaten usw., erklärt auch die verschiedene Farbe des Jods in den verschiedenen Lösungsmitteln. Auf Grund der Verteilungsversuche ist anzunehmen, daß die braunen Jodlsgg. hydratähnliche Verbb. des Jods mit dem Lösungsmittel enthalten, während in den violetten Lsgg. das Jod als solches gelöst ist. — Bei einigen Körpern nimmt die Menge des in W. gelösten Anteils

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 38, 705—742. — [2]) Daselbst 30, 258; JB. f. 1899, S. 294.

mit steigender Temperatur zu; dies gilt für die Verteilung von Eisenrhodanid bzw. Chromrhodanid zwischen W. und Ä. Dieses Verhalten spricht für die Existenz von Verbb. der Rhodanide mit dem Ä., welche durch Temperaturerhöhung zerstört werden. Der Einfluß der Konz. auf den Teilungskoëffizienten gewisser Stoffe, wie der Lösungen des Jods und der Aminbasen, erklärt sich durch die Annahme, daß in der wäss. Schicht bei mäßiger Verdünnung noch gewisse Mengen des gelösten Stoffes in nicht hydratisiertem Zustande vorhanden sind, die sich mit zunehmender Menge des W. allmählich hydratisieren, dadurch nicht mehr in das indifferente Lösungsmittel übergehen können und so den in W. bleibenden Anteil vergrößern. Alkalien beeinflussen außerordentlich den Teilungskoëffizienten von Ammoniak und Aminbasen; letztere werden fast vollständig aus der wäss. Lsg. in das nicht wäss. Lösungsmittel verdrängt. Vff. führen diese Erscheinung darauf zurück, daß die in der wäss. Lsg. vorhandenen Ammoniumhydratmoll., welche in indifferenten Fll. unl. sind, durch die Alkalien in Wasser und Amin gespalten werden; durch die Vergrößerung der Menge des in dem nicht wäss. Lösungsmittel l. Stoffes wird das Verteilungsverhältnis zuungunsten des Wassers verschoben. *E. S.*

E. H. Loomis. Über den Gefrierpunkt wässeriger Lösungen von Nichtelektrolyten. II [1]). — Die früheren Untersuchungen des Vfs. [2]) hatten ergeben, daß die Gefrierpunkte von äquimol. Lsgg. von Nichtelektrolyten in äußerster Verdünnung die gleichen sind. Der Wert der Molekulardepression in äußerster Verdünnung beträgt im allgemeinen 1,86 bis 1,85, mit Ausnahme von Methylalkohol (1,82), Äthylalkohol (1,84) und Äther (1,50). Die Untersuchungen wurden an Milchzucker, Maltose, Lävulose, Dulcit, Acetamid und Salicin fortgesetzt; auch diese Verbb. zeigen, außer Acetamid, normales Verhalten. Der osmotische Druck der Nichtelektrolyte in äußerster wäss. Verdünnung hängt also — abgesehen von den erwähnten Ausnahmefällen — lediglich ab von der Anzahl der Moll. der gegebenen Verb. in einem gegebenen Vol. des Lösungsmittels und nicht von der Natur dieser Moll. Die Werte der Molekulardepression Δ/m — m bedeutet die Anzahl der Mole pro Liter der *Lsg.*, Δ die Gefrierpunktserniedrigung — ändern sich für einen gegebenen Nichtelektrolyten gleichmäßig mit der Konz. der Lsg. Wird die Anzahl Mole der Substanz auf 1000 g Wasser bezogen, so zeigt sich, daß diese „korrigierten" Molekulardepressionen Δ/m' bei Methylalkohol, Äthylalkohol, Dextrose, Lävulose, Mannit, Dulcit, Glycerin und Chloralhydrat für alle verschiedenen Konzz. konstant bleiben; in allen übrigen Fällen ändert sich die Molekulardepression gleichmäßig mit der Konz., und zwar besteht diese Änderung in einer gleichmäßigen Zunahme bei Rohrzucker, Milchzucker und Maltose, in einer gleichmäßigen Abnahme bei n-Propylalkohol, n-Butylalkohol, Amylalkohol, Aceton, Acetamid, Anilin und Salicin. Isomere Verbb. scheinen nicht nur in äußerster Verdünnung, sondern auch bei allen Konzz. die gleichen Molekulardepressionen zu besitzen. Die Nichtelektrolyte, deren Molekulardepressionen bei allen Konzz. konstant bleiben, bestätigen die van't Hoffsche Annahme, daß der osmotische

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 37, 407—425. — [2]) Daselbst 32, 578; JB. f. 1900, S. 17.

Druck den Gasgesetzen von Boyle-Gay-Lussac folgt. Die Zunahme des Wertes Δ / m' mit Zunahme der Konz., wie sie Rohrzucker, Milchzucker und Maltose aufweisen, kann durch Anwendung derselben Betrachtung, die zur van der Waalsschen Korrektur führte, erklärt werden, während in denjenigen Fällen, wo eine gleichmäßige Abnahme der Molekulardepression stattfindet, ebenso wie bei den Gasen, eine mit zunehmender Konz. steigende Anziehung zwischen den Moll. anzunehmen ist. Die rapide Abnahme der Molekulardepression, welche bei Anilin und den anderen untersuchten Benzolderivaten: Phenol, Pyrocatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol und Benzamid, stattfindet, führt zu der Annahme, daß die Benzolderivate in wäss. Lsg. sich in Form von Molekülkomplexen befinden, deren Zahl und Zusammengesetztheit mit zunehmender Konz. der Lsg. wächst. Auch für den abnorm niedrigen Wert der Molekulardepression von Methylalkohol, Äthylalkohol und Acetamid dürfte dieselbe Erklärung zutreffen. Bei den 26 vom Vf. bisher untersuchten Nichtelektrolyten zeigt keiner *in äußerster Verdünnung* einen abnorm hohen Wert der Molekulardepression; sie ist entweder 1,86 bis 1,85 oder geringer als dieser Wert. Die Nichtelektrolyte erleiden also in äußerster Verdünnung nicht die geringste Dissoziation. *E. S.*

Louis Kahlenberg. Die elektrolytische Dissoziationstheorie im Lichte neugefundener Tatsachen[1]. — Die zahlreichen Abweichungen, die man bei nichtwäss. Lsgg. gegenüber der Dissoziationstheorie findet, haben den Vf. dazu geführt, die Berechtigung dieser Theorie überhaupt zu leugnen. Er unternimmt deshalb eine genaue Prüfung von wäss. Lsgg. und vergleicht die aus Leitfähigkeitsmessungen, Gefrierpunktsmessungen und Siedepunktsmessungen erhaltenen Dissoziationsgrade. Da meist nur Leitfähigkeitszahlen bei Zimmertemperatur vorliegen, macht er neue Messungen bei 0 und 95° an wäss. Lsgg. von $CuSO_4$, $FeSO_4$, $CoSO_4$, $NiSO_4$, $CdSO_4$, $MnSO_4$, $ZnSO_4$, $MgSO_4$, $AgNO_3$, KNO_3, $KClO_3$, $BaCl_2$, KJ, NaCl, KCl, ferner bei 0° an K_2SO_4, $Sr(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $NaNO_3$ und bei 95° an $HgCl_2$, $MgCl_2$, KBr. Durch Gefrierpunktsmessungen wurden ermittelt die Mol.-Geww. von NaCl, $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $MnSO_4$, $CdSO_4$, $NiSO_4$, $CoSO_4$, $FeSO_4$, $CuSO_4$ und durch Siedepunktsmessungen diejenigen sämtlicher oben genannter Salze. Vf. findet in sehr vielen Fällen eine gute Übereinstimmung zwischen den nach den drei Methoden ermittelten Dissoziationsgraden, und zwar in Konzentrationsgebieten, wo es zu erwarten war, nämlich in verd. Lsgg., während in konz. Lsgg. infolge der Nichtgültigkeit der Gasgesetze keine Übereinstimmung herrscht und herrschen kann. Da Vf. verschiedene Konzz. bei den Messungen genommen hat, so ist ein direkter Vergleich nicht möglich, ohne das ganze Zahlenmaterial umzurechnen. Ferner weichen die erhaltenen Zahlen stark von den Messungen anderer Autoren ab. So fand Vf. z. B. für Rohrzucker, dessen Mol.-Gew. durch andere Autoren unabhängig von der Konz. gefunden ist, bei Verdünnungen von etwa 21 g pro 100 W. das Mol.-Gew. 360, bei 300 g pro 100 W. 212, während es in Wirklichkeit 342 ist. Borsäure gab normales Mol.-Gew. bei allen Konzz., was ja wegen ihrer geringen Leitfähigkeit durchaus zu erwarten war. Vf. betrachtet die Borsäure aber als Ausnahme gegenüber der

[1]) J. physic. Chemistry 5, 339—392.

Dissoziationstheorie, weil sie leitend sei, gibt aber die gefundenen Leitfähigkeitswerte nicht an. — Dieses sehr große Tatsachenmaterial nun benutzt Vf. zu einer sehr ausgiebigen Polemik gegen die Dissoziationstheorie und trägt alles zusammen, was gegen sie anzuführen ist; mit striktem Stillschweigen aber übergeht er dabei alle die Tatsachen, die für die Theorie sprechen. Dabei gibt er seinen eigenen Messungen ein bei weitem höheres Gew. als den von ihnen abweichenden Messungen anderer Autoren. Vor allem aber hat er übersehen, daß kurz vor Erscheinen seiner Arbeit eine Reihe von scheinbaren Ausnahmen in nicht wäss. Lsgg. aufgeklärt ist. Vf. hält auch die geltenden Anschauungen über den Mechanismus der elektrolytischen Leitung für nicht richtig, sondern meint, daß die Leitfähigkeiten von Lsgg. und Metallen im Grunde nicht so verschieden sind, wie man gewöhnlich annimmt. *H. D.*

Paul Chroustchoff. Kryoskopische Untersuchungen[1]). — Vf. macht einige Angaben über seine Modifikation des elektrischen Thermometers von Callendar und Griffiths, über den Gebrauch desselben bei kryosk. Untersuchungen und beschreibt sodann im einzelnen die Ausführung von Gefrierpunktsmessungen. *E. S.*

St. Tolloczko. Kryoskopische Untersuchungen in anorganischen Lösungsmitteln[2]). — Vf. untersuchte die Gefrierpunktserniedrigungen einer Reihe von Lsgg. in Antimonchlorür, Antimonbromür, Arsenbromür und Zinntetrabromid. Die auf kryosk. Wege ermittelten mol. Gefrierpunktserniedrigungen ergaben für $SbCl_3$ 184, für $SbBr_3$ 267, für $AsBr_3$ 206 und für $SnCl_4$ 305. Für die beiden ersten Verbb. stimmen die nach der van't Hoffschen Formel aus den calorimetrisch bestimmten Schmelzwärmen ($SbCl_3$ = 13,37 cal., $SbBr_3$ = 9,73 cal.) berechneten mol. Gefrierpunktserniedrigungen mit den kryosk. gefundeneu gut überein, bei $SnCl_4$ zeigt die aus dem von Berthelot ermittelten Werte der Schmelzwärme (7,07 cal.) berechnete mol. Schmelzpunktserniedrigung beträchtliche Abweichung von dem gefundenen Werte. Organische Substanzen zeigten in den vier Lösungsmitteln normale Erniedrigungen, während bei anorganischen Salzen sich vielfach Anomalien ergaben, die zum Teil von der Ausscheidung fester Lsgg. herrühren. *E. S.*

G. Oddo. Phosphoroxychlorid als kryoskopisches Lösungsmittel[3]). — Reines Phosphoroxychlorid siedet bei 107 bis 108° und schm. bei 1,782°. Die kryosk. Konstante zeigte sich in Versuchen mit Tetrachlorkohlenstoff, Toluol, Schwefelchlorür und Brom zu etwa 69. Die Verbindung wirkt stark ionisierend. Salzsaures Anilin ist weitgehend gespalten, salzsaures Pyridin erheblich weniger. Auch Eisenchlorid und Platinchlorid sind dissoziiert. Bemerkenswert ist das Verhalten von Goldchlorid, dessen Ionisation mit steigender Konz. zunimmt. *W. H.*

Felice Garelli und Vittorio Bassani. Kryoskopische Versuche mit Arsenbromür und Antimonbromür[4]). — Für die mol. Schmelzpunktserniedrigung von Arsenbromür ergab sich im Mittel aus Versuchsreihen

[1]) Compt. rend. **132**, 955—957; vgl. JB. f. 1900, S. 19. — [2]) Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie; Ref. Chem. Centr. **72**, I, 989. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **10**, I, 452—458; Gazz. chim. ital. **31**, II, 138—145. — [4]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **10**, I, 255—262.

mit Benzol, Bromoform, Jod und Arsenjodür 194,2, während sich nach Raoult 195,3 berechnet. Arsenchlorür und Zinnjodid geben zu hohe, Antimonchlorür zu kleine Zahlen. Im Falle des Antimonbromürs tritt sogar eine Schmelzpunktserhöhung ein. Hier muß also eine Bildung fester Lösungen vorliegen. Für Antimonbromür ergab sich aus Versuchen mit Diphenyl und Diphenylmethan die kryosk. Konstante zu etwa 264; der Wert stimmt gut mit dem von Tolloczko angegebenen 267 überein. Arsenjodür zeigt eine zu hohe, Bromoform, Antimonchlorür und namentlich Arsenbromür zeigen zu geringe Erniedrigungen. In letzterem Falle findet sicherlich Bildung von fester Lsg. statt. Die Abweichung des Bromoforms ist nur gering. Die Frage, ob Bildung fester Lsg. auch hier eintritt, soll noch näher geprüft werden. *W. H.*

Garelli und Bassani. Kryoskopische Untersuchungen mit Methylenjodid [1]). — Der Smp. von reinem Methylenjodid liegt bei 4°. Die mol. Schmelzpunktsdepression wurde mit Äthylenbromid, Bzl. und Jod zu etwa 140 gefunden. Hiermit berechnet, ergab sich das Mol.-Gew. von Schwefel zu S_8, während Zinnjodid, Arsenjodür, Quecksilberjodid und Antimontrijodid einfache Molekulargröße zeigten. *W. H.*

Yukichi Osaka. Bemerkungen über Trijodide [2]). — Vf. hat die Gefrierpunkte von KJ- und HJ-Lsgg. vor und nach dem Zusatz von Jod bestimmt und gefunden, daß der Gefrierpunkt sich durch Zusatz des Jods hebt. Die Quotienten der Erhöhungen des Gefrierpunkts durch die entsprechenden Konzz. des hinzugefügten Jods bleiben konstant, die Erhöhung ist unabhängig von der Jodidkonz. Die Resultate des Vfs. widersprechen der Annahme Dawsons [3]), daß die Dissoziationskonstanten eines Jodids und des entsprechenden Trijodids gleich sind; es muß vielmehr der Dissoziationsgrad des Jodids den des Trijodids in der gemeinsamen Lsg. übertreffen. *Ba.*

P. Nolf. Technik der Kryoskopie des Blutes [4]). — Vf. hat die Ursache der Verschiedenheiten des osmotischen Druckes im Blut einer und derselben Tierart nach den kryoskopischen Beobachtungen verschiedener Autoren zu ermitteln gesucht. Die Schwankungen beruhen hauptsächlich auf dem CO_2-Gehalt, welcher mit den Bedingungen, unter denen das Blut entnommen ist, veränderlich ist. Die Defibrinierung bei Luftzutritt verringert, die Koagulierung bei Luftabschluß sowie die Aufbewahrung im geschlossenen Gefäß vermehrt den CO_2-Gehalt. Es wird gezeigt, durch welchen Vorgang das Hinzukommen der CO_2 und damit die mol. Konz. des Plasmas und der Blutkörperchen ungleich vermehrt wird. Es entstehen große Unterschiede in den Werten der Gefrierpunktserniedrigung durch Sättigung mit CO_2 sowohl des Blutes, wie des Serums oder der Blutkörperchen. *Ba.*

de Forcrand. Über den Wert der Molekulargewichte bei der Siedetemperatur [5]). — Vf. zeigt eine Anwendung der von ihm aufgefundenen allgemeinen Beziehung, daß bei allen physikalischen oder chemischen Vorgängen die Erstarrungswärme irgend eines Gasmol. seiner absoluten Siedetemperatur bei Atmosphärendruck proportional ist. Bezeichnet man

[1]) Gazz. chim. ital. 31, I, 407—416. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 38, 743—749. — [3]) Chem. Soc. J. 79, 238. — [4]) Belg. Acad. Bull. 1901, S. 674—675, 709—734. — [5]) Compt. rend. 133, 368—371.

mit L die Verflüssigungswärme und mit S die Erstarrungswärme eines einfachen oder zusammengesetzten Gasmol., ausgedrückt in kleinen Cal., so läßt sich diese Beziehung durch die Formel ausdrücken:

$$\frac{L+S}{T} = K = 30,$$

mit einem möglichen Fehler von $\pm {}^1/_{15}$. Sind l und s die Werte für 1 g der Substanz, so erhält man $\frac{l+s}{T} M = 30$, wo M das unbekannte Mol.-Gew. bezeichnet. Diese Beziehung gibt somit ein Mittel, das Mol.-Gew. eines Körpers bei der Temperatur T zu berechnen. Vf. hat diese Berechnung ausgeführt bei Brom, Jod, Essigsäure, Quecksilber, Schwefel, Salpetersäure und Salpetersäureanhydrid. Die erhaltenen Zahlen stehen mit den bekannten Werten in Einklang, nur für N_2O_5 ergibt sich ein zu kleines Mol.-Gew., was wahrscheinlich daher rührt, daß der der Berechnung zugrunde gelegte Wert von S zu groß ist. *E. S.*

de Forcrand. Das Molekulargewicht des Chloralhydrats beim Siedepunkt[1]). — In einer vorangehenden Abhandlung[2]) hatte Vf. die Regel abgeleitet: $\frac{(l+s)M}{T} = 30$, wenn l die Verdampfungswärme, s die Schmelzwärme, beide auf 1 g gerechnet, M das Mol.-Gew. und T der absolute Siedepunkt der Substanz sind. Wendet man diese Regel auf das Chloralhydrat an, so findet man unter Benutzung der thermochemischen Daten für das Mol.-Gew. des Chloralhydrats bei seinem Sdp. (96,5°) 86,6, während 165,5 dem undissoziierten Mol. entsprechen würde. Es bestätigt sich also, daß bei dieser Temperatur Chloralhydrat nahezu vollständig in Chloral und W. dissoziiert ist. *A.*

G. Oddo. Bestimmung des Molekulargewichts nach der Siedemethode bei flüchtigen Stoffen. Verhalten des Jods und einiger anorganischer Chloranhydride[3]). — Die Hauptergebnisse der Untersuchung werden folgendermaßen zusammengefaßt: 1. Jod ist in sd. Schwefelkohlenstoff, Bzl. und A. zweiatomig, in Chlf. und Tetrachlorkohlenstoff zwei- und vieratomig. Die Farbe der Lsg. steht nicht im Zusammenhang mit der Molekulargröße. 2. Auch einige anorganische Chloranhydride polymerisieren sich leicht in gewissen sd. Lösungsmitteln, z. B. Phosphoroxychlorid in Tetrachlorkohlenstoff oder Bzl. Nach der Gefriermethode werden normale Werte erhalten. 3. Ersetzt man in $POCl_3$ die Cl-Atome durch $-OC_6H_5$, so hört die Neigung zur Polymerisation auf. 4. Schwefel besteht in sd. Tetrachlorkohlenstoff aus 8 Atomen. 5. Phosphorpentachlorid zeigt unter gleichen Bedingungen einfache Molekulargröße. 6. Jodmono- und -trichlorid erniedrigen den Sdp. von Tetrachlorkohlenstoff, was auf Dissoziation schließen läßt. *W. H.*

G. Guglielmo. Einige neue Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichts in verdünnter Lösung[4]). — Vf. wendet die psychrometrischen Verfahren zur Ermittelung von Mol.-Geww. an, indem er die Temperaturen von zwei Thermometern miteinander vergleicht, von denen

---

[1]) Compt. rend. 133, 474—476. — [2]) Vgl. vorstehendes Ref. — [3]) Gazz. chim. ital. 31, II, 222—243. — [4]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 10, II, 232—239.

eines in dem Dampf der Lsg., das andere in dem des reinen Lösungsmittels sich befindet. Äquimol. Lsgg. bringen dann unter sonst gleichen Bedingungen gleiche Temperaturerniedrigungen hervor. Auch die übrigen in der Meteorologie üblichen Methoden der Psychrometrie lassen sich in ähnlicher Weise verwenden. *W. H.*

O. Kühling. Über die Einwirkung von Kohlensäure und Alkalisalzen auf Metalloxyde und die relative Stärke der Salz- und Salpetersäure[1]). — Bei der Einw. von Kohlensäure auf unter konz. Natriumchlorid- bzw. Natriumnitratlsg. suspendierte Metalloxyde (Quecksilberoxyd und Bleioxyd) wird das Natriumchlorid unter Abscheidung von Salzsäure zers., während das Natriumnitrat beinahe gar nicht verändert wird. Hieraus schließt Vf., daß die Salpetersäure erheblich stärker saure Eigenschaften besitzt als die Salzsäure. Da die elektrische Leitfähigkeit beider Säuren ungefähr die gleiche ist, so sprechen die Versuchsergebnisse für die Richtigkeit der Lellmannschen These, daß die chemische Wirkungsintensität dem Dissoziationsgrade nicht proportional ist. *E. S.*

Louis Kahlenberg und Hugo F. Mehl. Giftwirkung von Elektrolyten auf Fische[2]). — Drei Sorten von Fischen, amboplites vupestris, n. megalop refinesque, salvelinus fontinalis, wurden in Lsgg. verschiedener Elektrolyte von verschiedenen Konzz. gesetzt; zugleich wurde die Zeit ermittelt, welche bis zum Eintritt ihres Todes verging. Salz- und Salpetersäure erwiesen sich als gleich giftig, während Schwefelsäure erst in der doppelten Äquivalentkonz. dieselbe Wirkung hervorrief. Silbernitrat und -sulfat waren gleich giftig und führten schon bei einer 0,00001 n-Lsg. schnell den Tod herbei. Sehr giftig waren auch Mercurichlorid und Kaliumcyanid. Andererseits waren selbst 0,01 n-Lsgg. von Kupfer-, Nickel-, Cadmium-, Zinksulfat von geringer Wirkung, von Magnesiumsulfat sogar eine normale Lsg. *Ba.*

Robert Crosbie Farmer. Eine neue Methode zur Bestimmung der hydrolytischen Dissoziation[3]). — Den Hydrolysengrad einer Lsg. ermittelt man gewöhnlich durch Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von Estern. Diese Methode ist bei Salzen, deren Säure in W. wl. oder unbeständig ist, nicht zu verwenden. Vf. beschreibt ein Verfahren, welches auch in solchen Fällen zum Ziele führt. Es beruht darauf, daß eine Substanz sich zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln nach einem von der Verdünnung unabhängigen konstanten Verhältnis verteilt. Bestimmt man den Teilungskoëffizienten der Säure z. B. zwischen W. und Bzl. und sodann die Verteilung des Salzes zwischen diesen Lösungsmitteln, so läßt sich der Hydrolysengrad aus diesen Zahlen berechnen. Vf. untersuchte nach dieser Methode die Hydrolyse des Baryumsalzes des *Hydroxyazobenzols.* Die Hydrolysenkonstante ergab sich zu $24{,}3 \times 10^{-7}$ bei 25°. Daraus berechnet sich die Dissoziationskonstante des Hydroxyazobenzols zu $4{,}9 \times 10^{-9}$. — Die Methode eignet sich ebensowohl zur Untersuchung von Salzen schwacher Säuren wie von Salzen schwacher Basen. *E. S.*

Thorvald Madsen. Versuche über die Abhängigkeit der Hydrolyse von der Temperatur[4]). — Die hydrolytische Spaltung des KCN,

---

[1]) Ber. **34**, 3941—3945. — [2]) J. physic. Chemistry **5**, 113—132. — [3]) Chem. Soc. J. **79**, 863—870. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **36**, 290—304.

welche aus der Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat ermittelt wurde, beträgt für eine 0,050 94 n-Lsg. bei 10,3° 1,48 Proz., bei 25,05° 1,73 Proz., bei 41,08° 1,98 Proz., bei 42,5° 2,11 Proz. Durch Zusatz von Zuckerarten wird die Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat durch Natronlauge bedeutend herabgesetzt infolge einer teilweisen Bindung des Natronhydrats (Bildung von Saccharaten). Die Gleichgewichtskonstanten wurden für Saccharose, Dextrose und Lävulose bei drei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Aus den Werten für K wurde nach der van't Hoffschen Formel die Neutralisationswärme berechnet, welche für KCN im Mittel 3424, für Saccharose 3302, für Dextrose 5342 und für Lävulose 6871 ergab. Die Reihenfolge der Acidität der drei Zuckerarten ist die gleiche wie die bezüglich der Neutralitätswärmen. Daß trotzdem die Neutralisationswärme kein Maß für die Stärke ist, geht aus der Stellung des Cyanwasserstoffs hervor, welcher eine weitaus stärkere Säure als jeder der drei Zucker ist und doch eine viel geringere Neutralisationswärme als die Lävulose und die Dextrose besitzt. *E. S.*

Stöchiometrie fester Körper. Feste Lösungen und Mischungen.

Theodore William Richards und Ebenezer Henry Archibald. Eine Studie über das Wachsen von Kristallen mittels Momentmikrophotographie [1]). — Vff. untersuchen, in welcher Form Kristalle zuerst aus ihren Lsgg. entstehen, besonders in Hinsicht auf die Annahme Links, daß die neue Phase sich im Anfang in Tropfenform abscheidet. Als Material dienen wäss. Lsgg. von Natriumnitrat, Baryumchlorid, Kupfersulfat und Eisenammoniumsulfat. Das Wachsen der Kristalle wird mikrophotographisch und zuerst im polarisierten Licht bei dunklem Gesichtsfelde verfolgt. Die linearen Vergrößerungen betragen 30 und und 110. Es fällt auf, daß das Wachstum im Anfang größer ist als später. Die Kristalle erscheinen hier gleich in regulären Formen, jedoch würde eine Tropfenform die gekreuzten Nicols nicht aufhellen und deshalb unsichtbar bleiben. Es wird darum in der Folge mit unpolarisiertem Sonnenlicht gearbeitet. Die so von KJ-Kristallen gewonnenen Bilder schließen die Linksche Annahme bis zu einer sehr geringen Größe aus; einen Beweis können sie natürlich nicht liefern. Durch mikrometrische Bestimmung der Kristallgröße wird eine Kurve gewonnen, welche das Wachstum der Kristalle zeigt. Hiernach wächst nicht der Durchmesser selbst, sondern seine 3. Potenz der Zeit proportional. Wegen der großen Geschwindigkeit des anfänglichen Wachstums besitzen die ersten Bilder keine große Schärfe, und das unbewaffnete menschliche Auge kann hierdurch irregeführt werden. *Ba.*

A. Wroblewski. Über eine Methode der Kristallisation von Substanzen aus ihren Lösungen ohne Krustenbildung auf der Flüssigkeitsoberfläche [2]). — Wenn man in der gewöhnlichen Weise eine Lsg. von oben her eindunstet, so bilden sich an der Oberfläche Krusten, die

---

[1]) Amer. Chem. J. 26, 61—74. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 36, 84—86.

ziemlich reich an den aus der Mutterlauge stammenden Verunreinigungen sind. Vf. konstruiert einen App., der es ermöglicht, die Lsg. von unten her verdunsten zu lassen. Derselbe besteht im wesentlichen aus einem Cylinder, der oben mit einem wasserhaltigen U-Rohr nach außen verschlossen ist, unten einen Beutel aus Pergament trägt. Die in den Cylinder gegossene Lsg. verdunstet nur durch die Membran hindurch. Die Anordnung wird besonders zur Herstellung von Eiweißkristallen empfohlen. *Ba.*

Carl Benedicks. Gibt es für den festen Aggregatzustand eine Regel, entsprechend der Avogadroschen für die Gase? Einige Bemerkungen über die Härte der Metalle und Legierungen [1]. — Wie man an dem Beispiel der Fe-C-Legierungen sieht, nimmt die Härte eines Metalles zu, wenn man auch nur kleine Mengen eines anderen Stoffes darin fest auflöst. Vf. vermutet eine Beziehung zwischen dem osmotischen Druck der gelösten Substanz und der Härte. Zunächst ergibt sich eine Beziehung zwischen Härte und Atomkonz. nach den Messungen von Bottone. Dieser fand nämlich die Beziehung: $\text{Härte} = K \frac{\text{spez. Gew.}}{\text{Atomgew.}}$. Hiernach kann man in Analogie zu Avogadros Satz aussprechen: Die Härte der einfachen Körper wächst proportional der Zahl der Moll. (für Metalle gleich Atome gesetzt) innerhalb gleich großer Volumina. Alle Umstände, die den osmotischen Druck erhöhen, scheinen auch die Härte zu vergrößern. Hierfür sprechen die Härtungsverhältnisse des Stahles, die große Härte des elektrolytisch dargestellten, H-haltigen Eisens, der Einfluß von Al-Zusatz auf die Härte des Cu, der größer ist als der des Sn, entsprechend dem höheren Atomgew. des letzteren. *Ba.*

E. Sommerfeldt. Thermochemische und thermodynamische Methoden, angewandt auf den Vorgang der Bildung von Mischkristallen [2]. — Vf. bestimmt die Lösungswärme von Mischkristallen, sowie die Abhängigkeit ihrer Löslichkeit von der Temperatur und gelangt zu folgenden Schlüssen: 1. Lösungswärme und Löslichkeit sind konstitutive Eigenschaften der Mischkristalle. 2. Thermochemische Beobachtungen können sich dazu eignen, die einzelnen Typen kristallisierter Gemische zu unterscheiden. 3. Kristallisierte Gemische sind größtenteils unter die physikalischen Gemische zu rechnen; zweifelhaft ist noch, ob auch anomale oder zum Zeolithtypus gehörige Mischungen hierher zu zählen sind. 4. Daraus, daß die für Lsgg. gültigen Methoden der Mol.-Best. für kristallisierte Gemische zu Resultaten führen, die miteinander nicht im Einklang stehen, ist nicht zu schließen, daß Mischkristalle überhaupt nicht vergleichbar seien mit physikalischen Gemischen. Die Zulässigkeit dieses Vergleiches folgt vielmehr daraus, daß für physikalische Gemische gültige thermodynamische Sätze zu Folgerungen führen, die bei Mischkristallen durch das Experiment ihre exakte Bestätigung finden. *Ba.*

Reinhard Hollmann. Über die Dampfspannung von Mischkristallen einiger isomorpher Salzhydrate [3]. — Um die Dampfspannung von Hydraten zu messen, werden dieselben mit H_2SO_4 von bekannter

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 36, 529—538. — [2]) N. Jahrb. f. Min., Beil.-Bd., 13, 435—467; Ref. Chem. Centr. 72, I, 759. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 37, 193—213.

Konz., also auch bekanntem Dampfdruck, in einem Gefäß eingeschlossen; gleichzeitig wurde der Wassergehalt der H_2SO_4 so lange variiert, bis das Hydrat während längeren Verweilens über der H_2SO_4 sein Gew. nicht mehr änderte. Die benutzten isomorphen Gemische werden aus den Alaunen und Vitriolen der Mg-Reihe mit 5 und 7 Moll. Kristallwasser gebildet. Die Maximaltension zeigte sich innerhalb gewisser Grenzen vom Wassergehalt des Hydrats unabhängig. Wenn die Quantität der isomorphen Beimengung gering ist, so findet analog wie bei Lsgg. eine Verminderung des Dampfdruckes statt, auch wenn der Dampfdruck der Beimischung in reinem Zustande größer ist als der des „Lösungsmittels". Die Kurven, welche die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Zus. ausdrücken, zeigen bei den lückenlosen Mischungsreihen der untersuchten Alaune und der Sulfate von Zink und Magnesium spitze Maxima. Das deutet auf ein Vorkommen von Doppelsalzen innerhalb der Mischungsreihe hin, und in der Tat entspricht diesen Maxima stets ein einfaches, rationales Verhältnis der Komponenten im Kristall. *Ba.*

Bruni und Gorni. Feste Lösungen und isomorphe Mischungen von gesättigten und ungesättigten Verbindungen mit offener Kette [1]). — Im vorigen Jahresbericht bereits referiert [2]). *W. H.*

Thermometrie. Thermochemie. Thermodynamik.

L. Marchis. Die dauernden Änderungen des Glases und die Verschiebung des Nullpunktes bei Thermometern; II. Beitrag zur Untersuchung der Härtung und des Anlassens des Glases [3]). — Will man die dauernden Änderungen von festen Körpern beschreiben, so genügt nicht die einfache thermodynamische Gleichung auf Grund des Carnot-Clausiusschen Theorems, sondern diese muß durch neue Glieder ergänzt werden, deren jedes der absoluten Änderung einer der das System charakterisierenden Variabeln proportional ist. Diese Proportionalitätsfaktoren nennt Vf. „Hysteresiskoëffizienten in bezug auf die betreffende Variable". Eine Reihe von Tatsachen, die bei der Nullpunktsverschiebung der Thermometer auftreten, läßt sich vorhersagen, wenn man annimmt, daß die dauernde Änderung außer von der Temperatur nur noch von einer einzigen Variabeln abhängt; dies genügt aber nicht zur Erklärung aller Tatsachen. Glas ist nämlich ein System, welches von drei Veränderlichen abhängt, von denen zwei den Hysteresiskoëffizienten enthalten. Eine ist das spez. Vol. des Glases, die zweite eine „chemische Variable", die mit derjenigen der Stahlvariabeln vergleichbar ist, die dritte ist die Temperatur. Bei beiden Systemen, Glas und Stahl, hängt die chemische Variable mit der Härtung zusammen. Vf. gelangt zu Formeln, die die dauernden Änderungen der Thermometer durch Temperaturwechsel beschreiben. Er untersucht alle Umstände, die das Erhitzen des Glases begleiten, und gelangt zu einer Anzahl von vollkommen neuen Resultaten, die sich jedoch in Kürze nicht wiedergeben lassen. — Die Beschreibung der dauernden Änderungen ist unter allen Umständen nur

---

1) Gazz. chim. ital. 31, I, 48—54. — 2) JB. f. 1900, S. 32. — 3) Zeitschr. physik. Chem. 37, 553—604.

dann möglich, wenn man die genaue Geschichte des untersuchten Thermometers kennt, vor und nach dem Versuch. Ein einzelner Versuch gibt keine brauchbare Auskunft. *H. D.*

L. Marchis. Über die Präzisionsthermometrie [1]). — Auf Grund seiner im vorigen Referat beschriebenen theoretischen Überlegungen gibt Vf. Vorschriften über die Arbeitsweise der Thermometerverfertiger zwecks künstlichen Alterns. Man erwärmt das Glas gewöhnlich auf etwa 440° und läßt es dann abkühlen, wodurch eine gute Härtung bewirkt wird. Bei dem nun folgenden, für die Füllung des App. mit Hg nötigen mehrfachen Temperaturwechsel zwischen Zimmertemperatur und der Siedetemperatur des Hg ändert sich der Anlaßzustand nur wenig, eine gute Härtung vorausgesetzt. Für die Bestimmung des Fundamentalabstandes der Thermometerskala ist nun noch ein fünfzigmaliger Temperaturwechsel zwischen 0 und 100° von Vorteil, der schnell, aber gleichmäßig erfolgen soll, am besten durch Eintauchen in Bäder von 80°, 60°, 40°, 15°, 0°. Bei jeder späteren Nachprüfung des Fundamentalabstandes sind solche Temperaturschwankungen 10- bis 15 mal zu wiederholen. — Im übrigen ist es am besten, man bewahrt die Präzisionsthermometer bei der Temperatur auf, bei der sie gebraucht worden sollen, die für Siedepunktsmessungen bestimmten z. B. bei 100°, die für Gefrierpunktsmessungen bestimmten bei 0°. *H. D.*

L. Baudin. Thermometer mit Petroleumätherfüllung [2]). — Nach dem Vorschlage von Kohlrausch, den Petroleumäther für flüssige Luft als Thermometerfüllung zu benutzen, konstruierte Vf. ein solches von geringerem Gew. als das von Kohlrausch unter Verwendung eines Petroleumäthers von $D.^{15}$ 0,647. Er konnte mit dem Instrument den Sdp. von CH_3Cl, O und NO bestimmen, wobei der P.Ä. vollständig flüssig und klar blieb. *B.*

Geoffrey Martin. Vorläufige Mitteilung über eine Methode, mit der man möglicherweise den absoluten Nullpunkt der Temperatur erreichen könnte [3]). — Der Vf. will in flüssigen Wasserstoff, der nur 13 bis 14° mehr als der absolute Nullpunkt hat, die Lötstelle eines Thermoelements eintauchen, an welcher sich infolge des Peltier-Effekts Kälte bildet. Die Wärmeleitung von der erwärmten Lötstelle aus will er durch Anwendung eines zweiten kühlenden Thermoelements verhindern. Die Joulesche Wärme wird sehr gering sein, da die Leitfähigkeit der Metalle bei so tiefen Temperaturen außerordentlich hoch ist. Vf. baut sich Luftschlösser, was man alles bei der so gewonnenen absoluten Temperatur Null messen könnte. *H. D.*

James Dewar. Der „Nadir der Temperatur" (bisher tiefster erreichter Temperaturpunkt) und verwandte Fragen [4]). — Das Heliumthermometer gibt 20,5° als den Sdp. des *Wasserstoffs* an, 16° für den Smp., während man mit dem Wasserstoffthermometer 16,7° fand. Die tiefste bisher gemessene Temperatur ist 14,5°, und 13° wird die tiefste Temperatur sein, die man mit festem Wasserstoff herstellen kann. Die latente Wärme des flüssigen H beim Kochpunkt ist etwa 200 Einheiten, des festen H 16 Einheiten. Die spez. Wärme zwischen Smp. und Sdp.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **37**, 605—612. — [2]) Compt. rend. **133**, 1207. — [3]) Chem. News **84**, 73. — [4]) Sill. Amer. J. [4] **12**, 168—172 (ein Auszug).

ist etwa 6; das ist die höchste spez. Wärme, die man bisher bei irgend welchen Stoffen gefunden hat. Der H folgt also dem Dulong und Petitschen Gesetz. Die Oberflächenspannungen von W.: flüssige Luft : H verhalten sich wie 15,2 : 2 : 0,4. Der Refraktionsindex wurde zu 1,12 gefunden, während er der Theorie nach 1,11 sein sollte; flüssiger H gehorcht also ebenso wie N und O der Theorie. Vf. beschreibt noch zwei Methoden zur Trennung von H von den anderen permanenten Gasen. Die eine besteht darin, daß man die in flüssigem H gelösten Gase bei der Siedetemperatur des N auskocht, die andere beruht auf auswählender Löslichkeit. — Weiter untersuchte Vf. Widerstandsthermometer aus verschiedenen Metallen bei den tiefen Temperaturen. Folgende Zahlen geben an, um das Wievielfache der elektrische Widerstand bei 273° größer ist als bei dem Sdp. des W.: Au 30, Cu 105, Pt 35, Ag 24, Fe 8. Vf. beschreibt eine große Anzahl von chemischen Rkk., die bei der tiefen Temperatur bemerkenswert sind. *H. D.*

O. Pfeiffer. Zur Handhabung des Le Chatelierschen Pyrometers [1]). — Die Mängel in der Handhabung des Instruments, wie die leichte Zerbrechlichkeit des Porzellanmantels beim Einbringen des Instruments in hohe Temperaturen, werden durch Ummantelung des Porzellanrohres mit einem Nickel- oder Stahlrohr behoben. Vf. ließ bei seinen Versuchen das weite dicke Porzellanrohr vollständig fehlen. Zur Isolierung der Drähte verwendet Vf. zwei dünnwandige Röhren von 1,2 m Länge, 4 mm äußerem und 2 mm innerem Durchmesser. Das Röhrenpaar wird in ein wenig kürzeres, 1 cm weites Gasrohr geschoben, so daß die Lötstelle frei aus dem einen Ende hervorragt. Die Hohlräume werden durch Faserasbest fest ausgestopft, so daß sich kein Luftstrom durch die Röhren bewegen kann. Die Einw. der Flammengase auf die Metalle ist ohne Einfluß auf die Messung. Auch das Durchbiegen des Eisenrohres und das dadurch bewirkte Zerbrechen der Porzellanröhren bringt keine Störung des Instrumentes hervor. *B.*

H. Wanner. Über die Messung hoher Temperaturen [2]). — Der Aufsatz enthält eine theoretische Begründung und eine Beschreibung des schnell bekannt gewordenen Wannerschen *Pyrometers*. Der App. beruht auf der Tatsache, daß die Strahlung fester Körper mit wachsender Temperatur sich immer mehr derjenigen schwarzer Körper nähert, deren Strahlungsgesetz bekannt ist. Paschen und Wanner haben photometrische Messungen über die Veränderung der Lichtintensität der schwarzen Körper mit der Temperatur gemacht und die Formel von Wien und Planck [3]) bestätigt gefunden. Die Formel lautet für Strahlungen kleiner Wellenlängen, um die es sich hier ja handelt, $I = c_1 . \lambda^{-5} . e^{-c_2/T . \lambda}$. I ist die Strahlungsintensität für die Wellenlänge λ, T die absolute Temperatur; von Paschen [4]) ist c_1 und von Paschen und Wanner c_2 bestimmt worden [5]). Kennt man λ und mißt man I, so kann man aus der Gleichung die Temperatur T des strahlenden Körpers berechnen. Nach der Gleichung ist $log\ I$ durch die „isochromatische Gerade" darstellbar; Versuche von Wanner haben er-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 390—391 (1901). — [2]) Chemikerzeit. 25, 1029—1031; Zeitschr. angew. Chem. 14, 155—156 (1901). — [3]) Berl. Akad. Ber. 1893, S. 55. — [4]) Daselbst 1899, S. 405. — [5]) Daselbst, S. 5.

geben, daß *log I* innerhalb der Temperaturen 99 bis 157° (absolut) und für Wellenlängen von 0,66 bis 0,49 μ eine lineare Funktion von $1/T$ ist. c_2 ist gleich 14500. Die Genauigkeit der Methode hängt außer von der Meßgenauigkeit noch von dem Grade ab, bis zu welchem sich die Strahlung des zu messenden Körpers derjenigen eines schwarzen Körpers nähert. — Der vom Vf. konstruierte App. ist ein Polarimeter mit einem geteilten Gesichtsfelde, ähnlich wie bei den Halbschattenpolarimetern. Die eine Hälfte des Gesichtsfeldes wird von einer elektrischen Lampe erhellt, deren Intensität man durch Vergleich mit einer Normalkerze ermittelt hat, die andere Hälfte durch den zu untersuchenden Körper, dessen Licht filtriert ist, so daß nur seine roten Strahlen zur Wirkung kommen, von denen man den Wert von λ kennt. Das Okular enthält ein Nicolsches Prisma. Man dreht das Okular, bis die beiden Hälften des Gesichtsfeldes gleiche Intensität haben, liest die Drehung an der Kreisteilung ab und entnimmt einer dem App. beigegebenen Tabelle die Temperatur, die nach obiger Formel der abgelesenen Intensität entspricht. Der App. ist leicht, auch von Arbeitern, zu bedienen. Er wird von der Firma Hase-Hannover geliefert. *H. D.*

Walter Hempel. Über Messung hoher Temperaturen mittels des Spektralapparats [1]). *H. D.*

Walter Hempel. Neue Methoden zur Messung und Erreichung hoher Temperaturen [2]). — Das Spektrum wird bei 700° zuerst im Rot sichtbar, und mit wachsender Temperatur treten auch allmählich die anderen Farben bis Blau hin auf. Diese Tatsache hat Vf. zur Konstruktion eines recht genauen Spektralpyrometers benutzt. Vergleiche mit dem Le Chatelier-Pyrometer zeigten eine Übereinstimmung innerhalb 50° bei hohen Temperaturen. Mit wachsender Temperatur nimmt die Genauigkeit ab. Bis zur Temperatur des Glühlichtes genügt ein einfacher Spektralapp., bei höheren Temperaturen verwendet Vf. einen Baryumplatincyanürschirm, so daß mit dem App. auch noch die ultravioletten Strahlen zu sehen sind. Man beobachtet das Spektrum durch einen schmalen Spalt, den man so lange vom Rot fort verschiebt, bis man an den letzten noch eben sichtbaren Teil gelangt. Ein Auge von mittlerer Farbenempfindlichkeit sieht bei 720° das Ende des Spektrums etwa bei der Na-Doppellinie, die Temperatur 805° entspricht etwa der grünen Tl-Linie, 990° der blauen Sr-Linie, 1255° der blauen K-Linie. Der App. wird von Schmidt u. Haensch-Berlin angefertigt. *H. D.*

E. L. Nichols. Über die Temperatur der Acetylenflamme [3]). — Aus der Wärmetönung berechnet sich die Temperatur der Acetylenflamme zu 2100 bis 2420°, aber die Messungen haben meist niedrigere Werte gegeben, etwa 1500°. Das ist aber sicher nicht richtig, weil Pt in der Flamme schm. Wahrscheinlich kommen die Fehler durch Wärmeableitung durch das zur Messung benutzte Platinthermometer zustande. Vf. benutzte Thermometer aus Drähten von verschiedenem Durchmesser, die die Wärme also um so weniger ableiten, je dünner sie sind; und extrapolierte die erhaltenen Zahlen nach der Drahtdicke, d. h. Wärmeableitung Null. Er erhielt so eine Temperatur an den heißesten Stellen

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 237—242 (1901). — [2]) Daselbst, S. 75. — [3]) Physik. Zeitschr. 2, 34—36

von 1920°. Für Kerzenflammen ergab sich an der Spitze 1450°, in der leuchtenden Flamme dicht über der Spitze des nichtleuchtenden Teiles 1675°. *H. D.*

Th. W. Richards. Ein Vorschlag zur Definition der Wärmekapazität[1]). — Statt der heute üblichen Einheiten sollen die Wärmeeinheiten so gewählt werden, daß man das Prod. von Wärmekapazität und Temperaturänderung direkt in Joule (= 10^7 Erg) ausdrückt. Dazu könnte man die spez. Wärme des W. als Einheit beibehalten und die Temperatureinheit ändern ($^{10}/_{42}$ der Celsiusgrade). Praktischer wäre aber noch die Beibehaltung des 100teiligen Thermometers und eine Änderung der Kapazitätseinheit. Als letztere müßte diejenige Kapazität gewählt werden, die durch 1 Joule um 1° C erwärmt wird. Wenn durch Neubestimmung eine Änderung der Zahl für das mechanische Wärmeäquivalent nötig wird, so würde auch die neue Kapazitätseinheit geändert werden müssen, aber wenig. Zum Andenken an J. H. Mayer soll die Kapazität den Namen „Mayer" (my) tragen. Folgende Zahlen geben ein Bild von der Größe der Einheit: Die Kapazität von 1 my haben: 1 g Mg bei — 50°, 1 g Al bei + 290°, eine Legierung von Mg + 5 Proz. Zn bei Zimmertemperatur; 1 g W. bei 20° hätte 4,181 my, 1 g Hg 0,139 my. Für O = 16 würde die Gaskonstante R = 8,32 my werden, die Konstante von Dulong und Petit, Mol.-Wärme, 26,5 my. Die Entropie wird dann ebenfalls in derselben Einheit zu messen sein. *H. D.*

Josef W. Richards. Ein Korrektionssystem für Wärmeverluste bei calorimetrischen Versuchen[2]). — Vf. bestimmt den Wasserwert des Calorimeters auf experimentellem Wege. Das Calorimeter wird abgekühlt, mit wärmerem W. gefüllt und die Temperatur dann nach bestimmten Zeitintervallen abgelesen. Vf. führt eine solche Rechnung für einen Fall genauer durch. *H. D.*

Walter Hempel. Methoden zur Heizwertbestimmung der Gase[3]). — Vf. beschreibt ein „Flammencalorimeter", dem ein ganz neues Prinzip zugrunde liegt. Gasflammen schlagen bekanntlich um so mehr in die Höhe, je kleiner die O_2-Zufuhr ist, oder bei gleicher O_2-Zufuhr, je mehr Sauerstoff die Verbrennung beansprucht, d. h. je höher der Heizwert des Gases ist. Denn die Flamme muß sich verlängern, damit der nötige O_2 aus der umgebenden Luft hinzugelangen kann. Die Flammenhöhe gibt also ein Maß des Heizwertes. Sehr genau sind die Messungen nicht, sind aber in wenigen Sekunden ausführbar, für technische Zwecke also sehr wertvoll. Vf. beschreibt einen dazu geeigneten App. und die Arbeitsweise. *H. D.*

G. Lunge. Über das Verfahren von Parr zur Bestimmung des Heizwertes von Brennstoffen[4]). — Vf. hat das von Parr[5]) beschriebene Verfahren zur Heizwertbestimmung nachgeprüft und empfiehlt es sehr. Es ist einfach, zuverlässig und in 30 bis 40 Min. ausführbar. Es besteht darin, daß eine Mischung von Na_2O_2 mit dem Brennstoff im Calorimeter durch einen hineingeworfenen heißen Cu-Draht entzündet wird. Lunge benutzt statt des Cu- einen Fe-Draht von bestimmter Länge und

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **36**, 356—360. — [2]) J. Frankl. Inst. **152**, 81—89. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. **14**, 713—716 (1901). — [4]) Daselbst, S. 793—800 (1901). — [5]) Amer. Chem. Soc. J. **22**, 646.

Dicke, dessen Einfluß durch Abzug einer bestimmten konstanten Zahl von der abgelesenen Temperatur berücksichtigt wird. Vf. gibt Einzelvorschriften für die Heizwertbestimmung von Braunkohlen, Steinkohlen und Anthrazit. Braunkohlen werden entwässert und pro 1 g mit 10 g Na_2O_2 gemischt. Bei Steinkohlen unter 7500 cal. Heizwert nimmt man eine Mischung von $^1/_2$ g Kohle und $^1/_2$ g Weinsäure und zündet mit 0,4 g Eisendraht, bei höherwertigen Kohlen nimmt man $^1/_2$ g Substanz, $^1/_2$ g Weinsäure, 1 g $K_2S_2O_8$ und 0,4 g Eisendraht. Vf. gibt Beispiele, an denen man die Größe und Art der Korrektionen, der Berechnung des Wasserwertes usw. sehen kann. Die Wasserwertbestimmung geschieht durch Wägung der einzelnen Teile des Calorimeters und Berechnung aus den spez. Wärmen oder durch Eichung mit einem Brennstoff von bekanntem Heizwert. *H. D.*

Walter Hempel. Zur Heizwertbestimmung der Brennmaterialien [1]). — Der im vorigen Referat beschriebene Heizwertbestimmungsapp. von Parr hat nach Ansicht des Vfs. keine Vorteile gegenüber der Berthelotschen Bombe, ist zudem teurer als die vom Vf. beschriebene Form der letzteren. Bei dem Verfahren von Parr und Lunge würde man zu einer Trocknung der Substanzen gezwungen sein, was bei dem hygroskopischen Verhalten der Kohlen wenig sichere Resultate liefern dürfte. *H. D.*

G. Lunge. Zur calorimetrischen Untersuchung von Brennmaterialien [2]). — Erwiderung gegen Hempel (voriges Referat), daß der App. von Parr zwar teurer sei, der billige App. von Hempel dagegen sehr wenig haltbar. Eine scharfe Trocknung der Substanz sei durchaus nicht nötig, auch mache die Wasseranziehung keinerlei Schwierigkeiten. *H. D.*

Konrad Kröker. Zur calorimetrischen Heizwertbestimmung [3]). — Vf. sucht die Zweifel zu zerstreuen, die Langbein gegen die vom Vf. beschriebene Bestimmung des in der Bombe zurückgehaltenen W. geäußert hat [4]). Bei geringem S-Gehalt kann das W., welches durch die gebildete SO_3 zurückgehalten wird, vernachlässigt werden; bei höherem S-Gehalt soll auf 1 Tl. S $^1/_2$ Tl. W. zurückgehalten werden und auf diese Weise in Rechnung gesetzt werden können. (Das ist aber doch wohl abhängig von zufälligen Bedingungen der Temperatur, der W.-Dampfdichte usw.). Vf. hat seine Bombe noch verbessert; sie ist von Peter-Berlin zu beziehen. *H. D.*

H. Langbein. Zur Heizwertbestimmung [5]).

Konrad Kröker. Zur calorimetrischen Heizwertbestimmung [6]).

H. Langbein. Zur Heizwertbestimmung [7]). — In diesen drei Veröffentlichungen wird eine Polemik über Brauchbarkeit der H_2O-Bestimmung und über Prioritätsfragen geführt. *H. D.*

C. Rebuffat. Bestimmung des Wärmeerzeugungsvermögens von Brennmaterialien [8]). — Antony und Di Nola [9]) haben das Heizwertbestimmungsverfahren von Berthier, Reduktion von Bleiglätte und anderen Bleiverbindungen, geprüft, abgeändert und empfohlen. Vf. hält

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **14**, 1162—1163 (1901). — [2]) Daselbst, S. 1270—1272. — [3]) Daselbst, S. 111—114. — [4]) Daselbst **13**, 1227 (1900). — [5]) Daselbst **14**, 271—274. — [6]) Daselbst, S. 444. — [7]) Daselbst, S. 517. — [8]) Gazz. chim. ital. **31**, I, 78—82. — [9]) Vgl. JB. f. 1900, S. 40.

das Verfahren nicht für empfehlenswert, denn bei genauen Messungen würde man doch stets zur Bombe greifen müssen. Im übrigen macht er darauf aufmerksam, daß man am besten käuflichen komprimierten O_2 benutzt, da der elektrolytische meist etwas H_2 enthält und zu hohe Werte gibt. *H. D.*

U. Antony und E. Di Nola. Zur Bestimmung des Heizwertes von Brennmaterialien [1]. — Erwiderung gegen Rebuffat, dessen Kritik die Vff. nicht gelten lassen. *H. D.*

Ugo Alvisi. Untersuchungen über neue Explosions- und Zündmaterialien [2]. — Für die Brauchbarkeit als Explosionsstoff kommt es auf die Vereinigung einer großen potentiellen Energie mit einer großen Vol.-Vermehrung an, die sich nach thermochemischen Daten berechnen lassen. Als Verbrennungsstoff benutzt Vf. für seine Berechnungen H_2, als Oxydationsstoffe KNO_3, NH_4NO_3, $KClO_3$, $KClO_4$ und NH_4ClO_4. Das *Ammoniumperchlorat* ist allen überlegen und wird nur von NH_4ClO_3 übertroffen, das aber wegen seiner Zersetzlichkeit für die Praxis unbrauchbar ist. Ein Pulver mit Perchlorat hat eine dreimal so große Propulsivkraft als Schwarzpulver. Ferner beschreibt Vf. Versuche mit Mischungen von NH_4ClO_4 mit Pikrinsäure, Knallquecksilber, C, S, C + S, Cellulose, Nitrocellulose, fein verteiltem Zink usw. Die Berechnungen und die Versuche zeigen die Überlegenheit des NH_4ClO_4 über alle anderen Dynamite. *H. D.*

de Forcrand. Berechnung der Verflüchtigungswärme und der Schmelzwärme einiger Elemente [3]. — Vf. hat die Troutonsche Regel und eine Gleichung von Le Chatelier über den Zusammenhang von Dissoziationswärme und Siedetemperatur zu einer allgemeinen Gleichung vereinigt, nämlich $L - S = 30\,T$, worin L die mol. Verdampfungswärme, S die mol. Erstarrungswärme und T die absolute Siedetemperatur bei Atmosphärendruck bedeuten. Für die Gewichtseinheit ergibt sich $(l - s)M = 30\,T$, wobei M das Mol.-Gew. und l und s die entsprechenden Wärmemengen für die Gewichtseinheit sind. Auf die Weise hat Vf. früher Mol.-Geww. bestimmt, und jetzt benutzt er die Formel, um den Wert von $l - s$ bei Stoffen von bekanntem Mol.-Gew. zu berechnen. Für P ist $s = 5$, $l = 130{,}4$ cal und unter Annahme eines vieratomigen Mol. $L = 16176$ cal; daraus folgt für ein Atom P $L' = 4044$ cal, $L' + S' = 4200$ cal. Daraus lassen sich die thermischen Daten für Phosphorverbindungen berechnen, nämlich: P (fest, weiß) + H_3 = PH_3 + 4900 cal, P (Gas) + H_3 (Gas) = PH_3 (Gas) + 9100 cal. Die Berechnungen für As, Se und C gaben keine einigermaßen sicheren Resultate. *H. D.*

de Forcrand. Minimalwerte der gesamten Verbindungswärmen Q [4]. — Auf Grund der im vorigen Referat gegebenen Formeln gelangt Vf. für die wahre Dissoziationswärme zu der Gleichung $q = Q - (L + S) = 30\,\vartheta$. Q ist die mol. Dissoziationswärme und L und S sind Schmelz- und Verdampfungswärme. ϑ ist die Differenz zwischen Dissoziations- und Verdampfungstemperatur, bei Ammoniaksilberchlorid z. B. die Differenz zwischen dem Sdp. des flüssigen NH_3 und der Temperatur, bei

[1]) Gazz. chim. ital. 31, II, 277—284. — [2]) Daselbst 31, I, 220—243. — [3]) Compt. rend. 133, 513—515. — [4]) Daselbst, S. 681—684.

welcher der Dissoziationsdruck des Ammoniaksilberchlorids 1 atm. beträgt. Bei nicht polymerisierten Stoffen stimmen die berechneten und beobachteten Summen $L - S$ gut überein. Vf. kommt zu dem Schlusse, daß $L - S$ nur ein unterer Grenzwert für die vollständige Verbindungswärme mit einer Annäherung von 6 bis 7 Proz. ist. *H. D.*

A. Campetti. Beziehung zwischen Löslichkeit und Lösungswärme [1]). — Die Gleichung von van 't Hoff, $q = -\frac{4,58\,(\log c_2 - \log c_1)\,T_1\,T_2}{T_2 - T_1}$, zwischen Lösungswärme q und den Sättigungskonzz. c_1 und c_2 bei den benachbarten Temperaturen T_1 und T_2 verwendet Vf. unter der Voraussetzung, daß man q in diesem Intervall als konstant annehmen kann. Da die Gleichung aber die Gültigkeit der Gasgesetze voraussetzt, ist sie nur für verd. Lsgg. anwendbar. Vf. bestimmte Löslichkeit und Lösungswärme zwischen 10 und 20° für die konz. wäss. Lsgg. von Harnstoff und von Mannit. Die berechneten und gefundenen Werte für die Lösungswärme stimmen nicht überein, wenn man die Konzz. nach g/100 ccm der Lsg. zählt. Eine befriedigende Übereinstimmung ergibt sich, wenn man als Konzz. die für die Sättigung von 100 g W. nötigen Mengen einführt. Es fragt sich, ob die so geänderte Formel von allgemeiner Gültigkeit ist. *H. D.*

Louis Kahlenberg. Über eine verbesserte Methode zur Bestimmung von latenten Verdampfungswärmen und über die latente Verdampfungswärme von Pyridin, Acetonitril und Benzonitril [2]). — Den Anlaß zu diesen Messungen hat die mit der Dissoziationstheorie nicht ohne weiteres zu vereinbarende Tatsache gegeben, daß Lsgg. von Salzen in den in der Überschrift genannten Lösungsmitteln normale Siedepunktserniedrigungen geben, danach also nicht dissoziiert zu sein scheinen, daß die Lsgg. aber den Strom leiten, was auf eine Dissoziation hinweist. Um die Siedepunktskonstanten nach der Formel von van 't Hoff zu berechnen, ist genaue Kenntnis der Verdampfungswärmen nötig. Der Berthelotsche App. gibt, besonders bei Stoffen von kleiner Verdampfungswärme, infolge Überhitzung leicht zu hohe Werte, weshalb Vf. einen neuen App. konstruierte. Der App. des Vfs. besteht aus einem weiteren Reagenzrohr, durch dessen Boden hindurch ein engeres Rohr geht und eingeschmolzen ist. Die Rohre haben also zusammen einen ⊔⊔-förmigen Querschnitt. Der Raum zwischen beiden wird mit der zu untersuchenden Fl. gefüllt und das weitere Rohr oben zugekorkt. Durch den Kork hindurch führen Zuleitungen zu einer Pt-Spirale, mittels der die Fl. elektrisch geheizt wird. Der Dampf tritt also in das engere Rohr oben ein und zieht nach unten hin in eine daran angeschlossene Kondensationsvorrichtung, die in dem eigentlichen Calorimeter liegt. Der Dampf ist also auf seinem Wege stets von der sd. Fl. umgeben. Der App. ist noch gegen Wärmestrahlung auf verschiedene Weise geschützt. Zunächst wurden folgende Verdampfungswärmen gefunden: A. 203,05, Bzl. 93,55, W. 535,7, Äthyljodid 46,0, Äthylformiat 98,9, Äthylacetat 90,9. Besonders genaue Messungen wurden für Pyridin, Acetonitril und

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 10, II, 99—102; Il Nuovo Cim. [5] 2, 125—129. — [2]) J. physic. Chemistry 5, 215—235.

Benzonitril gemacht. Folgende Tabelle enthält die gemessenen Größen (Barometerdruck 733 bis 748 mm):

	Sdp.	Verdampfungswärme	spez. Wärme	Siedepunktskonstante		
				gemessen		berechnet
				Vf.	Werner	
Pyridin . . .	114°	104,0	0,4318	28,8	30,07	29,5
Acetonitril .	80,5°	173,6	0,5333	14,39	—	13,91
Benzonitril .	189°	87,7	0,4369	48,67	36,55	45,70

Die nach der Trouton-Schiffschen Formel berechneten Werte stehen in der letzten Reihe. Die Übereinstimmung ist also ziemlich gut. Eine Bestimmung der Konstanten mit einer Lsg. von Diphenylamin in Acetonitril ergab 19,69, mit Naphtalin dagegen 12,83. *H. D.*

Louis Kahlenberg. Die latenten Verdampfungswärmen mehrerer organischer stickstoffhaltiger Verbindungen[1]. — Vf. bestimmte mit dem im vorigen Referat beschriebenem App. folgende Verdampfungswärmen:

	Druck mm Hg	Sdp.	spez. Wärme	Verdampfungswärme H	$\frac{MH}{T}$	mol. Siedepunktserhöhung $K = \frac{0{,}02\,T^2}{H}$
Amylamin. . . .	723	95°	0,6136	98,75	23,8	27,41
Dipropylamin . .	745	108°	0,5972	75,69	20,0	38,35
Diisobutylamin .	735	134,5°	0,5701	65,85	20,8	50,43
Valeronitril . . .	741	129°	0,5199	95,95	19,8	33,69
α-Picolin	745	129°	0,4342	90,75	21,0	35,61

Man sieht, daß die Troutonsche Konstante MH/T bei den meisten der obigen organischen Körper zwischen 20 und 21 liegt. Bei polymerisierten Körpern ist sie höher, weil hier ja die Wärme auch die zur Trennung der assoziierten Moll. nötige Arbeit liefern muß; für W. ist sie z. B. 25,9. Danach ist also auch Amylamin merklich assoziiert, die anderen dagegen nicht. *H. D.*

H. von Steinwehr. Studien über die Thermochemie sehr verdünnter Lösungen[2]. — Da sowohl das empfindlichste Thermometer als auch das Bolometer nach den Versuchen des Vfs. nicht geeignet sind, um Temperaturänderungen von der Größenordnung eines Hundertstelgrades mit hinreichender Genauigkeit zu messen, so hat Vf. mit Hilfe von Thermoelementen eine sehr empfindliche Differentialmethode ausgearbeitet, welche gestattet, Temperaturänderungen von einigen Zehntausendstelgraden genügend genau zu messen. — Als Calorimeter dienten zwei kleinere Akkumulatorengefäße. Die Messung der Wärmetönungen erfolgte durch Vergleich mit bekannten Energiegrößen. Bei der Messung kleinerer Energiemengen wurden die Galvanometerausschläge für bekannte und unbekannte Energiemengen in Proportion gesetzt. Größere Wärmemengen wurden durch bekannte Energiemengen kompensiert;

[1]) J. physic. Chemistry 5, 284—288. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 38, 185—199.

wenn beide positiv waren, empfing das eine Calorimeter die bekannte, das andere die unbekannte Wärmemenge; hatte die unbekannte negatives Vorzeichen, so wurden beide Wärmetönungen in demselben Calorimeter hervorgerufen. Bei der letzteren Anordnung ändert sich die Temperatur nicht, so daß man Wärmetönungen bei konstanter Temperatur messen kann. Die Zuführung der bekannten Energie geschieht zweckmäßig durch Glühlampen. Vf. bestimmte die Größe $\partial Q / \partial b$ für H_2SO_4 im Konzentrationsbereich von 23 bis 27 Mol. H_2O auf 1 H_2SO_4, die Verdünnungswärme von HCl verschiedener Konz., von 4,52 n bis 0,1 n, die Neutralisationswärme von NaCl und $BaCl_2$, sowie die Dissoziationswärmen von Ameisensäure, Essigsäure, Dichloressigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Benzoësäure, Salicylsäure, Cyanwasserstoffsäure, Phenol, Flußsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und Borsäure. Bei manchen Säuren sind die Dissoziationswärmen bei verschiedenen Temperaturen gemessen worden; für einige gibt Vf. eine graphische Darst. der Abhängigkeit der Dissoziationswärmen von der Temperatur. *E. S.*

Ferencz Jüttner. Über die Berechnung der Verdünnungswärmen nach der Kirchhoffschen Formel[1]). — Der Streit um das Kirchhoffsche Gesetz und die Babosche Formel ist sehr alt; ersteres berechnet die Verdünnungswärme aus der Dampfspannungsänderung, und nach ihm muß die relative Dampfdruckerniedrigung, die durch Erhöhung der Konz. entsteht, von der Temperatur abhängig sein, während die Babosche Formel Unabhängigkeit fordert. Vorliegende Arbeit beginnt mit einer sehr sorgfältigen kritischen Zusammenstellung der gesamten Literatur über dieses Thema. Zur Bestätigung der Kirchhoffschen Formel ist eine genaue Kenntnis des Bruches P_0/P nötig, des Verhältnisses der Dampfdrucke von Lösungsmittel und Lsg. Dampfdruckmessungen sind zu ungenau zur Prüfung der Formel, weshalb Vf. obiges Verhältnis aus den bei weitem genaueren Gefrierpunkts- und Siedepunktsmessungen ermittelt. Vf. sammelt und sichtet sämtliche zu der Berechnung nötigen experimentellen Daten. Für KCl und KNO_3 in wäss. Lsg. gelangt Vf. zu einer guten Bestätigung der Kirchhoffschen Formel, eine qualitative Vergleichung läßt sich für NaCl, KJ, LiCl, $CaCl_2$, CdJ_2, Rohrzucker, Dextrose, Citronensäure und Weinsäure erbringen. Bei Lsgg. einiger organischer Stoffe in Bzl. und in Eisessig ließ sich das Vorzeichen der Verdünnungswärme ermitteln. *H. D.*

P. Duhem. Die dauernden Änderungen und die Thermodynamik. VIII. Die Ungleichung von Clausius und die Hysteresis[2]). — Die Ungleichung von Clausius, $\int \frac{dQ}{T} > 0$, läßt sich auf Systeme, die mit dauernden Änderungen (Hysteresis) behaftet sind, nur mit gewissen Einschränkungen anwenden. *A.*

Felix Lengfeld. Ein neuer Beweis der Formel $d = \frac{0{,}02\, T^2}{L}$ [3]). — Vf. beweist van 't Hoffs Formel in einer Form, die dazu dienen soll, dem Studenten über die thermodynamischen Schwierigkeiten hinwegzuhelfen. *Ba.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **38**, 76—118; Dissertation Breslau. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **37**, 91—99. — [3]) J. physic. Chemistry **5**, 499—501.

Gilbert N. Lewis. Das Gesetz physiko-chemischer Vorgänge[1]. — Aus den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik und aus der Gasgleichung in ihrer Anwendung auf Gase und verd. Lsgg. leitet Vf. unter Einführung eines neuen Begriffs, der *Fugazität*, eine einfache, aber strenge Gleichung für die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Temperatur, sowie eine einfache allgemeine Gleichung, die jede mögliche Zustandsänderung eines einfachen Stoffes umfaßt, ab. Diese Gleichung wird durch eine Reihe energetischer Betrachtungen bestätigt. *A.*

J. J. van Laar. Über die Ableitungen des thermodynamischen Potentials nach T und p bei zusammengesetzten Komponenten[2]. — Vf. gibt die allgemeinen Formeln für die Änderungen nach T und p bei beliebigen Rkk., bei denen zusammengesetzte Komponenten beteiligt sind. Der weniger allgemeine Fall, daß die Komponenten einheitlich sind, ist vom Vf. schon früher[3] behandelt worden. Mit Hilfe der Formeln sind verschiedene Aufgaben in einfacher Weise zu lösen. Als Beispiel leitet Vf. die Beziehung zwischen Lösungswärme und Löslichkeit bei Lsgg. von Elektrolyten ab. *E. S.*

A. Schükarew. Zur Thermodynamik der konzentrierten Lösungen[4]. — Während Gibbs sich bei der Ableitung des numerischen Wertes des chemischen Potentials nur auf verd. Lsgg. beschränkt hat, leitet Vf. eine Formel ab, welche unter gewissen Bedingungen den Wert dieser Funktion für alle Konzz. angibt. Aus dieser Formel läßt sich eine Beziehung gewinnen für die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln, deren Anwendbarkeit an Messungen über die Verteilung des Jods zwischen W. und Schwefelkohlenstoff, W. und Bromoform, W. und Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und wäss. Lsgg. von KJ, LiJ, NaJ, HJ, ferner über die Verteilung des Broms zwischen Schwefelkohlenstoff und wäss. KBr-Lsg., die Verteilung des Ä. zwischen W. und Kautschuk, des β-Naphtols zwischen W. und Naphtalin, des Chlorkaliums zwischen W. und $SiO_2 . 5 H_2O$, des Methylengrüns zwischen W. und Seide dargetan wird. Die vom Vf. schon früher aus dem chemischen Potential abgeleitete Gleichung über die Geschwindigkeit des Lösungsprozesses wurde an den Lösungsvorgängen des Steinsalzes und des glasartigen Rohrzuckers geprüft. Eine Beziehung zwischen der Diffusionskonstante und der Konstante der Lösungsgeschwindigkeit bestätigten die Messungen der Diffusionsgeschwindigkeit von Jod in Jodkaliumlsgg. Schließlich leitet Vf. noch eine Formel für die Löslichkeitsbeeinflussung ab, welche an zahlreichen Löslichkeitsversuchen geprüft wurde. *E. S.*

J. J. van Laar. Über einen Aufsatz des Herrn Schükarew[5]. — Die Formeln, die Schükarew[6] für Lsgg. jeder Zus. abgeleitet hat, sind nach Vf. nichts anderes als fehlerhafte Formeln für hochverd. Lsgg., welche nur im Falle von unendlich verd. Lsgg. in die richtigen Formeln von Gibbs u. a. übergehen. *E. S.*

E. Mack. Einige Isothermen des Äthers zwischen 100 und 206°[7]. — Mit einem früher von ihm beschriebenen App.[8] bestimmte Vf. die

[1] Zeitschr. physik. Chem. **38**, 205—226. — [2] Daselbst **36**, 216—224. — [3] Daselbst **10**, 242; JB. f. 1892, S. 381. — [4] Zeitschr. physik. Chem. **38**, 543—560. — [5] Daselbst **39**, 342—344. — [6] Vgl. das vorangehende Referat. — [7] Compt. rend. **132**, 952—955. — [8] Daselbst **127**, 361.

Isothermen des Ä. für die Temperaturen 100,95, 151,75, 204,2° bei Drucken von 256,4 bis 2217,3 kg/qcm. Ferner die Isothermen 112, 122,5, 136,6, 148,9, 161,9° bei Drucken von 41,0 bis 956,8 kg/qcm, sowie die Isothermen 172,7, 182,3, 187,6, 192,0, 206,3° zwischen den Drucken 34,0 bis 1377,0 kg/qcm. Die Zahlen stimmen sehr gut mit den Messungen von Ramsay und Young, sowie denen von Amagat. Für einige Temperaturen wurden auch die Dampfdrucke des Ä. bestimmt und mit den Messungen von Ramsay ebenfalls gut übereinstimmende Werte erhalten. *H. D.*

Lichtabsorption. Brechung. Spektrochemie.

Walter Noël Hartley, James J. Dobbie und Alexander Lauder. Die Absorptionsspektra von Cyanverbindungen[1]). — Substanzen wie Pyridin und Dimethylpyrazin, bei denen der Ring abwechselnd doppelte und einfache Bindungen enthält, geben bekanntlich ein bandenförmiges Absorptionsspektrum, während Körper vom Typus des Piperidins mit einfachen C- und N-Bindungen nur eine allgemeine Absorption zeigen. Der Cyanursäure und ihren Derivaten schreibt man eine Konstitution zu, die sie der ersteren Klasse einreiht, während Isocyanursäurederivate als zur zweiten Klasse gehörig angenommen werden. Vff. finden, daß die optischen Erscheinungen zwar den Gegensatz der Cyanursäurederivate gegenüber den Isocyanursäurederivaten durch Unterschiede in der allgemeinen Absorption erkennen lassen, daß dagegen die Cyanursäure mit ihren Derivaten, die Absorptionsbanden erwarten lassen mußten, keine deutliche selektive Absorption zeigen. Vff. sprechen daraufhin Zweifel an der jetzt angenommenen Konstitution der Cyanursäure aus. Die Untersuchung erstreckte sich auf Kaliumcyanat, Methylisocyanat, Äthylisocyanat, Cyanurchlorid, Cyanursäure, Methylcyanurat, Methylisocyanurat, Äthylisocyanurat, Melamin, Triäthylmelamin und Triäthylisomelamin. *J.*

C. Camichel und P. Bayrac. Neue Methode zur Charakterisierung der Farbstoffe. Anwendung auf die Indophenole[2]). — Vff. studieren die Lichtabsorption der Lsgg. von Indophenolen in A., Ä., CS_2, Chlf. Diagramme, in denen die Wellenlängen als Abscissen, die Transmissionskoëffizienten als Ordinaten eingetragen sind, zeigen parabolische, nach der Abscissenachse zu konvexe Kurven, deren Minima zwischen den Wellenlängen 0,610 bis 0,535 liegen, je nach der Natur des Indophenols und seines Lösungsmittels. Das Minimum der Durchsichtigkeit ist unabhängig von der Konz. für diejenigen Körper, deren Absorptionskoëffizient proportional der Konz. ist, dem Beerschen Gesetze folgend. Das Gesetz, nach welchem es sich bei Wechsel des Lösungsmittels verändert, ist *nicht* das von Kundt. Bei den Indophenolen ergibt sich: a) Ersatz eines primären N durch tertiären verschiebt das Minimum nach der brechbaren Seite, unabhängig vom Lösungsmittel; b) eine o-Substitution in dem Phenol, dessen Derivat das Indophenol ist, verändert das Minimum erheblich. Es sind also die auxochromen Gruppen nicht allein maßgebend; c) m-Substitution im Phenol hat wenig oder gar keine

[1]) Chem. Soc. J. 79, 848—863. — [2]) Compt. rend. 132, 882—885.

Wirkung; d) die Lage des Minimums läßt sich im Diagramm graphisch sehr genau bestimmen. Vff. verwenden diese Methode speziell für Blut. *J.*

Paul Lemoult. Absorptionsspektren der Indophenole. Gesetz der tertiärstickstoffhaltigen auxochromen Gruppierungen [1]). — Vf. weist nach, daß die Angaben von Camichel und Bayrac [2]), nach denen der rote Absorptionsstreifen der Indophenole *fest* ist, unrichtig sind. Er stellt auf Grund früherer und neuer Beobachtungen folgenden Satz auf, den er als „Gesetz der stickstoffhaltigen auxochromen Gruppierungen" bezeichnet: Die Farbstoffe mit diskontinuierlichen Absorptionsspektren zeigen einen roten Streifen, dessen Mitte — sc. für unveränderliche mol. Lsgg. und Schichtdicken — fest steht, solange das Mol. nur durch nicht bedeutsame Substitutionen kompliziert wird, während die Mitte dieses Streifens sich sehr merklich verschiebt, wenn man die Zahl der auxochromen, tertiärstickstoffhaltigen Gruppierungen ändert. *J.*

B. E. Moore. Spektrophotometrische Studie der Hydrolyse von Eisenchlorid [3]). — Vf. untersuchte die Hydrolyse von Eisenchlorid mittels eines Braceschen Spektrophotometers bei 500 λ. Er zieht folgende Schlüsse: 1. Die Methode ist brauchbar, um die Umwandlung in eine kolloidale Modifikation zu verfolgen. 2. Es hat eine Ionisation stattgefunden. Die Ionen sind nicht vollständig durchsichtig. 3. Der Ionisationsgrad läßt sich im vorliegenden Falle nicht bestimmen. 4. Für die durch die elektrischen Messungen gestützte Annahme, daß zwei verschiedene Eisenionen in der Lsg. vorhanden sind, lassen sich aus den optischen Messungen nur geringfügige Gründe ableiten. 5. An anderen, weniger günstigen Stellen des Spektrums zeigen sich Abweichungen, die noch nicht genügend geklärt sind. 6. Die Verschiebung der Absorption nach Rot und ihre Zunahme bei Bildung von zusammengesetzteren Moll. stehen mit den herkömmlichen dynamischen Überlegungen in Einklang. Die Lsgg. zeigen wahrscheinlich anomale Dispersion. *J.*

Alexandre Hébert und Georges Reynaud. Über die spezifische Absorption der X-Strahlen durch die Metallsalze [4]). — Einleitend verweisen die Vff. auf ihre frühere [5]) Mitteilung. Bei der Untersuchung von Haloiden, Nitraten und Sulfaten verschiedener Metalle in wäss. Lsg. hinsichtlich der Absorption für X-Strahlen ergab sich speziell bei den Nitraten und Chloriden ein Parallelismus zwischen dem Atomgew. des Metalles und der Stärke der Absorption. Für die Nitrate wurden folgende Zahlen erhalten:

Metall	Atomgewicht	Spez. Absorption	Metall	Atomgewicht	Spez. Absorption
Li	7	4,3	Ni	59	33,6
NH_4	18	11,7	Co	59	31,2
Na	23	12,7	Cu	63	32,9
Mg	24	11,2	Zn	65	33,3
K	39	18,5	Sr	87	35,6
Ca	40	20,7	Cd	112	35,6
Mn	55	29,4	Ba	137	38,0

[1]) Compt. rend. **132**, 142—145. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Physik. Zeitschr. **2**, 481—483; ausführlich in The Physic. Rev. **12**, 151. — [4]) Compt. rend. **132**, 408—409. — [5]) Bull. soc. chim. [3] **21**, 392; JB. f. 1899, S. 173.

Bei den Bromiden, Jodiden und Sulfaten sind die Beziehungen nicht so einfach wegen der Beeinflussung durch das große Mol.-Gew. des elektronegativen Radikals. Bei den Chloriden und Nitraten wächst die Absorption mit dem Atomgew. des Metalles. Die Kurve der spez. Absorption gemäß obigen Zahlen nähert sich einer Hyperbel. Beim Vergleich der Salze eines Metalles mit verschiedenen Säuren ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der Absorption und dem Mol.-Gew. *Dz.*

J. de Kowalski und Jean de Modzelewski. Über die Brechungsindices der Mischungen von Flüssigkeiten [1]. — Die Untersuchungen von Philip hatten ergeben, daß die D. C. von Gemischen nach keiner der beiden in Betracht kommenden Formeln aus den D. CC. der Komponenten sich berechnen läßt. Vff. haben nun die Brechungsindices in Gemischen von Ä. und Chlf., Äthylalkohol und Bzl., Äthylalkohol und Toluol für Na-Licht bestimmt und mit den Werten verglichen, die sich aus den entsprechenden Formeln $\left(\frac{n-1}{d} = \text{Formel und } \frac{n^2-1}{n^2+2} d = \text{Formel}\right)$ berechnen lassen. Die so berechneten Werte waren bei beiden Formeln in befriedigender Übereinstimmung mit den gefundenen. Aus diesen Beobachtungen in Verb. mit Philips Angaben und den bestehenden gesetzmäßigen Beziehungen zwischen D. C., Brechungsindex und Absorption im Ultrarot schließen Vff., daß beim Mischen von Fll. nur die Absorption im Ultrarot sich unregelmäßig verändert. *J.*

Max Rudolphi. Über die Molekularrefraktion des Chloralhydrats in Lösungen mit verschiedenen Lösungsmitteln [2]. — Zur Entscheidung der Frage, inwieweit man bei einer Substanz, deren Brechungsvermögen nicht direkt bestimmt werden kann, berechtigt ist, aus dem Brechungsvermögen der Lsg. Schlüsse zu ziehen, untersucht Vf. Chloralhydrat, dessen Brechungsvermögen auch direkt bestimmbar ist, in W., A. und Toluol unter Verwendung bis 80%iger Lsgg. Die Untersuchungen wurden bei 20,2 und 44° mit einem Pulfrichschen Refraktometer für die Linien H_α, D, H_β und teilweise auch H_γ durchgeführt. Da es natürlich wesentlich war, welche Definition des spez. Brechungsvermögens acceptiert wurde, hat Vf. mit den vier hauptsächlich in Betracht kommenden Formeln gerechnet und auch die Resultate dieser verschiedenen Reihen in Parallele gestellt. Die bei den verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen Werte zeigten nicht unerhebliche Differenzen. Die aus Lsgg. in W. und A. erhaltenen, unter sich ähnlichen Werte wichen weniger von dem aus den Atomrefraktionen berechneten Wert ab als der mit flüssigem Chloralhydrat erhaltene. Die Toluolwerte waren größer. Ein Einfluß der Dissoziations- bzw. Assoziationskraft eines Lösungsmittels ließ sich nicht feststellen, ebensowenig ein Unterschied in der Brauchbarkeit der Formeln. Ein dem gelösten Stoff optisch nahe stehendes Lösungsmittel gibt keineswegs immer die besten Werte. Aus allem folgt, daß keines der untersuchten Lösungsmittel als allgemein geeignet für solche Bestimmungen bezeichnet werden kann, und daß die Methode nur anwendbar ist, um bei analog zusammengesetzten Körpern unter Verwendung ein und desselben Lösungsmittels relative Zahlenwerte zu erhalten. *J.*

---

[1] Compt. rend. 133, 33—35. — [2] Zeitschr. physik. Chem. 37, 426—447.

Warmbrunn, Quilitz u. Co. Neues Universalspektroskop mit veränderlicher Dispersion [1]). — Das Instrument ist mit zwei Prismen mit gerader Durchsicht versehen, die zusammen eine Dispersion von 12° ergeben. Es kann aber auch das Rohr, welches beide Prismen enthält, herausgezogen, ein Prisma entfernt und nach Zus. das Instrument mit 6° Dispersion gebraucht werden. Es ist außerdem mit verstellbarem Spalt, einer Skala, einem beweglichen Skalenbeleuchtungsspiegel, einem Vergleichsprisma und einem Reagenzglashalter ausgestattet. *B.*

A. Miethe. Über einen Apparat zur Erzeugung luftlinienfreier Spektra und über das Spektrum des Radiums [2]). — Der in Kaysers Handbuch der Spektroskopie, S. 184, beschriebene App. von Auer von Welsbach zeigt beim Gebrauch große Mängel. Vf. hat einen selbstinduzierenden Unterbrecher neu konstruiert, bei dem der Funke sich zwischen einer festen und einer mit einem Wagnerschen Hammer verbundenen schwingenden Platinelektrode bildet. Die Platinklötze sind zur besseren Abkühlung auf größere Kupferkörper aufgeschraubt. Der App. kann mit *einer* Stromquelle betätigt werden. $^1/_2$ — 1 mg Substanz reichen für 5 bis 8 Spektrogramme aus. Das Spektrum ist sehr lichtstark, vollkommen luftlinienfrei und bei Verwendung leicht verdampfbaren Metalls in Form von Lsg. auch frei von den Linien des Platins. Es ist nicht vollkommen identisch mit einem Induktionsfunkenspektrum, aber ihm ähnlich. Der App. wird von Ferdinand Ernecke, Berlin, hergestellt. Vf. hat mit dem App. bei einem sehr starken Radiumpräparat, das nach Giesels Methode aus radioaktivem Baryumbromid dargestellt war, außer den bekannten Linien in dem weniger brechbaren Teil des Spektrums zwischen 500 und 700 eine ganze Anzahl von Radiumlinien festgestellt. *J.*

A. Miethe. Extrastromvibrator zur Untersuchung der Funkenspektra [3]). — Siehe vorstehendes Referat. *J.*

J. Formánek. Verbesserungen am Spektralapparat [4]). — Die Verbesserungen betreffen die Beleuchtung des Fadenkreuzes und die Auffindung von Fehlern des Objektivs. *J.*

E. Beckmann in Leipzig. Verfahren zur Erzeugung leuchtender Flammen. [D. R.-P. Nr. 116240] [5]). — Man läßt Preßluft oder Druckgas auf Substanzen einwirken, die mittels geeigneter Vorrichtung an der Verbrennungsstelle zerstäubt werden und so in die Flamme gelangen. Man preßt zu diesem Zweck ein Gas durch poröses oder solches Material, welches ein Austreten des Gases in kleinen Bläschen herbeiführt, wobei dieses Material mit einer Lsg., Suspension oder dem Schmelzflusse der Substanz getränkt ist. Hierdurch werden Teilchen derselben in die Flamme übergeführt. In dem Patent und dem Zusatzpatent [D. R.-P. Nr. 116241] [6]) werden die Einrichtungen zur Ausführung des Verfahrens beschrieben. *Gthr.*

Stscheglayew. Eine Methode, farbige Flammen herzustellen [7]). — Vf. erhält eine sehr ruhig brennende, gleichmäßige Flamme, indem er Luft, die durch Zerstäubung der betreffenden Salzlsg. mit Salzstaub

---

[1]) Chemikerzeit. **25**, 874. — [2]) Physik. Zeitschr. **2**, 267—268. — [3]) Chem. Ind. **24**, 273—274. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. **40**, 729—732. — [5]) Patentbl. **22**, 330. — [6]) Daselbst, S. 330. — [7]) Zeitschr. physik. Chem. **39**, 111—113.

gesättigt ist, vor dem Brenner unter Druck mit Leuchtgas mischt. Andere Methoden zeigen Mängel. *J.*

F. W. Braun. Neue Laboratoriumsapparate. Brenner zur Erzeugung einer Natriumflamme[1]). — An Stelle des mit Na versehenen Pt-Gewebes treten Na-Stäbchen, die auf dem oberen geteilten Blech des Schornsteins liegen und durch ihre Anordnung stets an den Rand der Flamme gebracht werden. Das Flackern der Flamme wird durch einen viereckigen, mit verschiedenen Blenden versehenen Schornstein verhindert. Der Brenner kann von vier Seiten aus benutzt werden. Der App. wird von Dr. Robert Muencke, Berlin NW., angefertigt. *B.*

J. Evershed. Wellenlängenmessungen und allgemeine Resultate der Untersuchung der während der Sonnenfinsternis am 22. Jan. 1898 aufgenommenen Spektralphotogramme[2]). — 10 wohlgelungene Spektrogramme geben Aufschlüsse über das Vorkommen der chemischen Elemente in den verschiedenen Schichten der Chromosphäre, der Korona und der Protuberanzen, sowie über die Übereinstimmung der hellen Linien der äußersten Hülle mit den Fraunhoferschen Linien. Vf. berührt auch die Frage des hypothetischen Zusammenhanges zwischen der Höhe, bis zu der die einzelnen Elemente sich über die Sonnenoberfläche erheben, und ihrem Atomgew. *J.*

Perot und Ch. Fabry. Wellenlängenmessungen im Sonnenspektrum; Vergleich mit Rowlands Skala[3]). — Vff. haben 33 Linien des Sonnenspektrums mit der grünen Cd-Linie direkt verglichen, die sie mit Michelson zu 508,58240 annehmen, und die so erhaltenen Zahlen den Zahlen Rowlands gegenübergestellt. Die Quotienten dieser Zahlen, in ein Diagramm eingetragen, dessen Abscissen die Wellenlängen bilden, geben eine Wellenlinie, deren größte Abweichung in der Richtung der b-Achse $8 . 10^{-6}$ des Wertes beträgt. Wäre Rowlands Skala normal, d. h. von einer absoluten Skala nur durch den Wert der Längeneinheit abweichend, so würde die Kurve eine gerade Linie sein. Die Kurve des Vfs. erlaubt, die Werte Rowlands zu korrigieren. *J.*

S. P. Langley. Das neue Spektrum[4]). — Vf. gibt eine einführende Erläuterung zu seiner ausführlichen Arbeit[5]), die die Resultate seiner langjährigen erfolgreichen Untersuchungen enthält. Er beschreibt nach historischer Übersicht über die früheren Versuche seine Arbeiten auf dem Gebiete des infraroten Spektrums, die er mit Hilfe seines verfeinerten, ganz automatisch arbeitenden Bolometers ausgeführt hat. Die Versuche erstreckten sich bis zur Wellenlänge 5,3 μ. Die Genauigkeit seiner Beobachtungen in bezug auf die Lage der gefundenen Linien erreicht die astronomischer Messungen, während die Fehlergrenze in bezug auf die Energieintensität unter 0,02 Proz. liegt. Auf die Einzelheiten kann hier nur verwiesen werden. *J.*

W. Schuler. Versuche über die Empfindlichkeit der spektralanalytischen Reaktionen[6]). — Nach Boisbaudrans Methode wurden die kleinsten Mengen von Metallen und Salzen ermittelt, die gerade noch

---

[1]) Chemikerzeit. 25, 69. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 68, 6—9. — [3]) Compt. rend. 133, 153—155. — [4]) Sill. Amer. J. [4] 11, 403—414. — [5]) Annals of the Astrophysical Observatory of the Smithsonian Institution, Bd. I. — [6]) Ann. Phys. [4] 5, 931—942.

ein erkennbares Flammen- oder Funkenspektrum geben. Die Empfindlichkeit steht in engem Zusammenhang mit dem Atomgew. Bei verschiedenen Salzen desselben Metalles war die Reihenfolge der Empfindlichkeit: Chlorid, Bromid, Jodid, Nitrat, Sulfat. Untersucht wurde ferner der Einfluß von Beimengungen fremder Metalle und von Gasen auf die Empfindlichkeit. *J.*

Liveing und Dewar. Über das Spektrum der flüchtigsten Gase der atmosphärischen Luft, die bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs nicht kondensiert werden [1]. — Das zu den Untersuchungen benutzte Gasgemisch wurde gewonnen, indem man aus etwa 200 ccm verflüssigter Luft etwa 10 ccm abdestillieren ließ und durch ein mit flüssigem H gekühltes U-Rohr leitete. Das Spektrum des hierbei nicht kondensierten Gasrestes zeigte keine Spur N, A oder CO mehr an, dagegen H, He, Ne und eine große Zahl weniger heller Linien unbekannten Ursprunges. Die Vff. nehmen für den bis zu 43 Proz. im Gasrest enthaltenen H nichtterrestrischen Ursprung an und untersuchen die Spektra der Gase darauf hin, ob sie Linien der Nebelflecke, der Korona und des Polarlichtes enthalten. Es ließ sich jedoch nichts Sicheres feststellen, wenn auch einzelne Linien des Gasrestspektrums mit Korona- usw. -Linien fast zusammenfielen. Zum Vergleich mit dem Luftgasrest werden auch die Gase der Quellen von Bath untersucht. *J.*

L. Décombe. Über die Kontinuität der Spektren der glühenden, festen und flüssigen Körper [2]. — Vf. erklärt die Kontinuität der Spektren der festen und flüssigen Körper auf folgende Weise: Man nimmt an, daß jedes Mol. aus einer Anzahl von Partikelchen besteht, von denen jedes unter bestimmten Umständen Strahlen einer Art aussendet. Innerhalb des Radius der mol. Wirkungssphäre ist die Lichtemission von den Nachbarmoll. beeinflußt. Da nun innerhalb des festen Körpers bzw. der Fl. der Molekülabstand der gleiche ist, so kann das Innere nur eine der Zahl der kleinsten Teilchen entsprechende begrenzte Anzahl von Strahlen aussenden. An der Oberfläche ist jedoch der Einfluß der Nachbarmoll. verringert, und da eine Reihe von Schichten mit gleichmäßig abnehmender Entfernung von der Oberfläche vorhanden sind, werden sich eine Reihe von Spektren aus den Oberflächenteilen bilden, die, in ihrer Lage regelmäßig verschoben, ein kontinuierliches Spektrum ergeben. Bei Gasen ist eine mol. Wirkung und demgemäß eine progressive Verringerung derselben an der Oberfläche nicht vorhanden, so daß hier eine begrenzte Zahl von Schwingungen (Linien) auftritt. Vf. führt eine Rechnung durch, aus der sich der mittlere mol. Zwischenraum bei festen und flüssigen Körpern zu $^1/_{30000}\,\mu$ als untere Grenze ergibt, eine Zahl, die mit den von Lippmann und Thomson auf ganz andere Überlegungen basierten Zahlen recht gut übereinstimmt. *J.*

H. Crew. Über das Flammenbogenspektrum einiger Metalle unter dem Einfluß einer Wasserstoffatmosphäre [3]. — Vf. untersucht die Flammenbogenspektren von Zink, Magnesium und Eisen in einer Wasserstoffatmosphäre. Im allgemeinen ist, wie schon bekannt, die Intensität dabei geringer als in Luft; die relative Intensität der Linien

---

[1] Lond. R. Soc. Proc. **67**, 467—474; Ann. chim. phys. [7] **22**, 482—493. — [2] Compt. rend. **133**, 282—284. — [3] Physik. Zeitschr. **2**, 301. Ausführlich in The Astrophys. J. **12**, 167 (1900).

ändert sich derart, daß manche Linien stärker, manche schwächer werden, manche sich nicht verändern. Es ergab sich bei diesen Metallen: 1. Alle Linien im Bogenspektrum, die durch Wasserstoff beeinflußt werden, gehören ebenfalls dem Funkenspektrum an. 2. Alle Linien, die Kaysers und Runges Serien angehören, bleiben unverändert, wenn der Flammenbogen in H statt in Luft brennt. *J.*

Walter Noël Hartley und Hugh Ramage. Vereinfachte Methode zur spektrographischen Analyse von Mineralien [1]). — Die Arbeit gibt eine Vereinfachung der früher von Hartley [2]) beschriebenen Methode der spektroskopischen Analyse. Man erhält auch von den am schwersten flüchtigen Oxyden ein Spektrum, wenn man sie, in aschefreies Filtrierpapier eingewickelt, der Hitze eines Sauerstoff-Wasserstoffgebläses aussetzt; dabei werden die Oxyde zum Teil red. Die Spektra werden wie gewöhnlich photographiert. Es können nach dieser Methode ganz geringe Mengen Substanz untersucht werden. Das angewandte Filtrierpapier von Schleicher und Schüll zeigte nur schwache Na-Linien, noch schwächere vom K, Ca und Fe. Schwer flüchtige Stoffe werden in feiner Verteilung angewandt; Silikate, für deren Behandlung ein Gang ausführlich beschrieben wird, schließt man am besten mit NH_4F und H_2SO_4 auf. Die Methode zeigt in vielen Fällen die Anwesenheit von Körpern, die sonst übersehen wurden; so findet sich z. B. K in sehr vielen Niederschlägen der analytischen Trennung als festhaftender Bestandteil. *J.*

W. N. Hartley und Hugh Ramage. Die mineralischen Bestandteile von Staub und Ruß verschiedener Quellen [3]). — Staub und Ruß verschiedener Provenienz wurden spektroskopisch untersucht. Vff. schließen, daß die Anwesenheit von Ni in einem Staub kein Beweis für dessen nichtterrestrische Herkunft ist, und daß der Staub, der am 16. und 17. Nov. 1897 fiel, offenbar kosmischen Ursprunges war. Sie weisen ferner auf die weite Verbreitung hin, in der das Gallium im Staube, wenn auch in minimalen Mengen, vorkommt. *J.*

Optische Drehung. Racemie.

W. Porter Beck. Drehung der Polarisationsebene durch Mischungen [4]). — Vf. weist nach, daß in Gemischen von optisch-aktiven Substanzen die Drehung gleich der Summe der Drehungen der Einzelbestandteile ist. *J.*

Benedict Woringer. Über die Rotationsdispersion der Äpfelsäure [5]). — Im Gegensatz zu den Untersuchungen von Nasini und Gennari [6]) wurde gefunden, daß die Änderungen der spez. Drehung der Äpfelsäure in verschiedenen Konzz. und unter Verwendung von verschiedenfarbigem Licht stetig sind und keine Sprünge aufweisen. Aus sorgfältig ausgeführten Messungen an 8 verschieden konz. Lsgg. wurden

---

[1]) Chem. Soc. J. 79, 61—71; Proc. Chem. Soc. 16, 191. — [2]) Phil. Transact. 185, A, 168; JB. f. 1894, S. 144, 148. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. 68, 97—109. — [4]) Amer. J. Pharm. 73, 367—373; Ref. Chem. Centr. 72, II, 675. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 36, 336—357. — [6]) Daselbst 19, 115; JB. f. 1896, S. 154.

bei 20° unter Verwendung Landoltscher Strahlenfilter folgende Formeln für die spez. Drehungen abgeleitet, in denen q den Wassergehalt der Lsg. bedeutet:

Rot	$[\alpha]$	$= + 4{,}605 - 0{,}071\,q$
Gelb	$[\alpha]$	$= + 6{,}544 - 0{,}096\,q$
Grün	$[\alpha]$	$= + 8{,}349 - 0{,}113\,q$
Hellblau	$[\alpha]$	$= + 10{,}121 - 0{,}130\,q$
Dunkelblau	$[\alpha]$	$= + 14{,}971 - 0{,}173\,q$

Inaktivität findet nach diesen Gleichungen statt bei einem Wassergehalt von $q = 64{,}96$ Proz. für Rot, 68,41 Proz. für Gelb, 74,02 Proz. für Grün, 77,95 Proz. für Hellblau, 86,56 Proz. für Dunkelblau. Vollkommener Achromatismus existiert für keine Lsg., partieller kann in verd. Lsgg. auftreten. Die Anomalie in der Rotation der Äpfelsäure stellt sich graphisch als eine Falte in der Fläche der spez. Drehung derselben dar. *J.*

Hans Reitter. Über das molekulare Drehungsvermögen der n-Acidyl-l-äpfelsäureäthylester [1]). — Als ein Beitrag zu der Frage, ob die Ansichten von Guye über die Beziehungen zwischen dem sog. Asymmetrieprod. und der spez. Drehung optisch-aktiver Verbb. eine Berechtigung hätten, untersuchte der Vf. im Anschluß an seine mit Anschütz [2]) zusammen ausgeführten Studien über die Äpfelsäureester die n-Acidyläpfelsäureäthylester, die zum Teil neu dargestellt wurden. *Acetyl-l-äpfelsäureäthylester*, Sdp.$_{13}$ 141,2 bis 141,4°; $D._4^{20}$ 1,1169. *Propionylester*, Sdp.$_{12}$ 150,6°; $D._4^{20}$ 1,0926. *n-Butyrylester*, Sdp.$_{12}$ 156°; $D._4^{20}$ 1,0730. *n-Valerylester*, Sdp.$_{19}$ 176 bis 177°; $D._4^{20}$ 1,0551. *n-Caproylester*, Sdp.$_{17}$ 182 bis 182,6°; $D._4^{20}$ 1,0420. *Önanthylester*, Sdp.$_{15-16}$ 191,6 bis 192,2°; $D._4^{20}$ 1,0289. *Caprylester*, Sdp.$_{15}$ 199,4°; $D._4^{20}$ 1,0162. *Pelargonylester*, Sdp.$_{14-15}$ 206,8 bis 208,4°; $D._4^{20}$ 1,0073. *Caprinylester*, Sdp.$_{13-14}$ 217,2 bis 217,6°; D. 1,0011. Die mit dem Wildschen Polaristrobometer ausgeführten, ausführlich wiedergegebenen Drehungsbestimmungen führten zu folgenden Resultaten, wobei die letzte Kolumne der Tabelle die für das Guyesche Asymmetrieprod. berechneten Werte enthält:

	Mol.-Gew.	α	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$	$P.10^6$
Acetylester	232	— 25,24	— 22,60	— 52,43	17
Propionylester	246	— 24,90	— 22,79	— 56,06	0
n-Butyrylester	260	— 24,42	— 22,75	— 59,15	0
n-Valerylester	274	— 22,56	— 21,38	— 58,56	11
n-Caproylester	288	— 21,15	— 20,30	— 58,46	26
Önanthylester	302	— 19,85	— 19,30	— 58,27	44
Caprylester	316	— 18,51	— 18,21	— 57,53	61
Pelargonylester	330	— 17,45	— 17,24	— 57,17	77
Caprinylester	344	— 16,63	— 16,61	— 57,14	91

Die Tabelle zeigt, daß die Guyeschen Annahmen einer Proportionalität zwischen dem Drehungsvermögen und der als Asymmetrieprod. einer optisch-aktiven Substanz definierten Massenfunktion P unzureichend sind, denn trotzdem P in der obigen Reihe zweimal $= 0$ ist, zeigen die

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 36, 129—167. — [2]) Daselbst 17, 256; JB. f. 1895, S. 263.

Verbb. optische Aktivität. Dagegen zeigt sich in der Reihe die auch sonst beobachtete Eigentümlichkeit, daß in homologen Reihen das mol. Drehungsvermögen bis zu einem Maximum ansteigt, um hierauf kleinere und unter sich ziemlich gleiche Werte anzunehmen. *J.*

Thomas Purdie und William Barbour. Der Einfluß von Lösungsmitteln auf das Drehungsvermögen der Ester der Dimethyloxybernsteinsäure und Weinsäure [1]). — Es wurde das spez. Drehungsvermögen der alkylierten Dimethyloxybernsteinsäureverbb. im Vergleich zu demjenigen der Weinsäureester in verschiedenen Lösungsmitteln studiert. Der Einfluß des Lösungsmittels ist geringer als bei den Weinsäureestern. In 5%iger Lsg. ergaben sich bei 20° folgende Abweichungen von der Rotation der reinen Verbb.:

Lösungsmittel	Tartrat	Dimethyloxy-succinat
Wasser	Methyl + 31,9	— 17,5
"	Äthyl + 38,2	— 1,4
"	Propyl + 33,6	geringe Diff.
Methylalkohol	Äthyl + 7,9	— 4,8
Benzol	Methyl — 19,5	+ 38,1

Aus den Untersuchungen des Äthyltartrats und des Äthyldimethyloxysuccinats in Methylalkohol und Benzol sowie aus theoretischen Betrachtungen schließen die Vff., daß die Beziehungen, die nach Patterson zwischen Rotation und mol. Lsg.-Vol. bestehen sollen, nicht allgemein bestehen. *J.*

T. S. Patterson. Der Einfluß von Lösungsmitteln auf die Rotation optisch-aktiver Verbindungen. Einfluß von Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, n-Propylalkohol und Glycerin auf die Rotation von Äthyltartrat [2]). — Aus dem außerordentlich reichhaltigen, durch viele Kurven erläuterten Beobachtungsmaterial des Vfs. über den Einfluß der Temperatur und verschiedener Lösungsmittel auf die spez. Drehung des Weinsäureäthylesters lassen sich folgende allgemeine Schlüsse ziehen: I. Der Wert der spez. Drehung sinkt mit zunehmendem Mol.-Gew. des Lösungsmittels. II. Die Form der Konzentrationskurve geht allmählich von einer konkaven bei W. und Methylalkohol zu einer schwach konvexen beim Äthylalkohol und zu einer stärker konvexen beim n-Propylalkohol über. Beim n-Propylalkohol ist das Minimum deutlich, beim Glycerin scharf. III. Der Temperaturkoëffizient der Drehung ist beim Wasser negativ, beim Methylalkohol positiv, jedoch geringer als beim reinen Ester. Bei den höheren Alkoholen ist er größer. Kryoskopische Mol.-Gew.-Bestst. des Äthyltartrats in W. und ebullioskopische in Methylalkohol, Äthylalkohol und n-Propylalkohol zeigen, daß unter obigen Bedingungen Äthyltartrat einfaches Mol.-Gew. besitzt. Es wird weiter eine Beziehung zwischen der Rotation einer aktiven Substanz in Lsg. und dem inneren Druck des Lösungsmittels abzuleiten gesucht. Zu diesem Zweck wird eine neue Größe, das sogenannte *mol. Lösungsvolumen*, eingeführt:

$$M.\ L.\text{-}V. = \frac{M + S}{d} - \frac{S}{\partial},$$

[1]) Chem. Soc. J. 79, 971—982. — [2]) Daselbst, S. 167—215.

worin M das Mol.-Gew. der gelösten Substanz, S das Gewicht des Lösungsmittels, welches mit 1 Mol. der gelösten Substanz verbunden ist, d die Dichte der Lsg. und ∂ die des Lösungsmittels bedeuten. Das mol. Lösungsvol. steht auch zu der „Disgregationswärme", den D. C. C. und den Assoziationsfaktoren der Lösungsmittel in Beziehung. Es soll untersucht werden, ob diese Beziehungen sich auch in anderen Fällen bestätigt finden. *J.*

T. S. Patterson. Der Einfluß von Lösungsmitteln auf die Rotation optisch-aktiver Verbindungen. II. Einfluß von Isobutylalkohol und von sekundärem Octylalkohol auf Äthyltartrat [1]). — Auch in Lsgg. von Äthyltartrat in Isobutylalkohol und sekundärem Octylalkohol nimmt die Rotation im Vergleich zur reinen Verb. ab. Die ausführlichen Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur und der Konz. auf die Drehung sind tabellarisch zusammengestellt und graphisch wiedergegeben. Die Beziehungen zwischen dem mol. Lösungsvol. und dem Einfluß des Lösungsmittels auf die Rotation, der in homologen Reihen mit steigendem Mol.-Gew. zuerst positiv, später negativ ist, ergeben sich aus der folgenden Tabelle:

Lösungsmittel	Mol. Lösungsvolumen bei unendl. Verd. 20°	$[\alpha]_D^{20}$ bei unendl. Verd.	Änderung von $[\alpha]_D^{20}$ durch die Lösung
Wasser	157 ccm	+ 26,15°	+ 18,49°
Glycerin	163,3 „	+ 10,57°	+ 2,91°
Methylalkohol	159,3 „	+ 11,50°	+ 3,84°
Äthylalkohol	164,0 „	+ 9,13°	+ 1,47°
n-Propylalkohol	167,5 „	+ 7,40°	— 0,26°
Isobutylalkohol	170,3 „	+ 6,53°	— 1,23°
Sekund. Octylalkohol	174,3 „	+ 5,24°	— 2,52°

Jedenfalls bestehen gewisse Beziehungen zwischen dem mol. Lösungsvol. und der spez. Drehung, die aber auch zuweilen, wie beim W. und Glycerin (Assoziation, Bildung von Verbb. zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff), durchkreuzt werden. *J.*

Hermann Itzig. Über den Einfluß von Molybdänsäure und Molybdaten auf die spezifische Drehung von Malaten [2]). — Es wurden folgende 3 Reihen von komplexen Molybdänmalaten in Lsg. erhalten: 1. *Molybdänbimalate*, entstehend durch Absättigen von sauren Malaten mit Molybdänsäure, von der allgemeinen Formel $MO_2(COO.CH_2.CHOH.COOR)_2$, linksdrehend. NH_4-Salz $[\alpha]_D^{17}$ — 87,2. 2. *Molybdänmalate*, entstehend durch Kochen von neutralen Malaten mit Molybdänsäure (1 Mol. Salz: 1 Mol. Säure), von der allgemeinen Formel $COOR.CH_2.CHOH.COO.MoO_2OR$, rechtsdrehend. Na-Salz $[\alpha]_D^{17}$ + 136. 3. *Dimolybdänmalate*, entstehend bei vollkommenem Absättigen von neutralen Malaten mit Molybdänsäure, von der allgemeinen Formel $COOMoO_2OR.CH_2.CHOH.COO.MoO_2OR$, sehr stark rechtsdrehend. Na-Salz $[\alpha]_D^{17}$ + 743. Auf der Existenz dieser Salze in Lsg. beruhen die Drehungserscheinungen, die auf Zusatz von Molybdaten zu

[1]) Chem. Soc. J. 79, 477—493. — [2]) Ber. 34, 2391—2401.

Äpfelsäure auftreten. Auch gelbe Molybdänsäure wirkt auf die spez. Drehung der Äpfelsäure und ihrer Salze ein, indem sie in geringen Mengen Links-, in größeren starke Rechtsdrehung hervorruft. *J.*

Hermann Itzig. Über die Einwirkung von Molybdaten und Wolframaten auf die spezifische Drehung von weinsauren Salzen[1]). — Im Anschluß an die Arbeiten von Rosenheim und Itzig[2]) wurde der Einfluß studiert, den steigende Mengen neutraler und saurer Molybdate und Wolframate auf die spez. Drehung von weinsauren Salzen ausüben. Na_2MoO_4 erhöht die Drehung des Natriumbitartrats sehr bedeutend, jedoch schwächer als die der Weinsäure. Ein Drehungsmaximum $[\alpha]_D^{16} = +221,3$, bezogen auf Weinsäure, trat ein, wenn auf 1 Mol. Natriumbitartrat $^1/_2$ Mol. Na_2MoO_4 kamen. Neutrales Wolframat erhöht die Drehung in entsprechender Weise auf $[\alpha]_D^{14} = +133,6$. In Lsg. treten wahrscheinlich folgende Rkk. ein: $2\,NaHC_4H_4O + Na_2MoO_4 = Na_2 . MoO_3 . C_4H_4O_6 + Na_2C_4H_4O_6$. Saure Salze beider Metallsäuren wirken noch stärker drehungserhöhend; auch hier tritt ein Maximum auf, wenn 2 Alkaliionen auf 1 Weinsäure treffen. Auch die Lsgg. der sogenannten löslichen gelben Molybdänsäure, $H_2MoO_4 . 2\,H_2O$, wirken auf die spez. Drehung der sauren und neutralen Tartrate steigernd ein. *J.*

Peter Klason und John Köhler. Über die Einwirkung von Ammoniumparamolybdat auf die spezifische Drehung von Natriumbitartrat[3]). — Die von H. Itzig[4]) für die Einw. von Ammoniumparamolybdat auf die spez. Drehung von Natriumbitartrat gefundenen Werte sind konstant zu niedrig. Die von Rosenheim und Itzig (s. obiges Ref.) aufgestellte Regel, daß ein Drehungsmaximum auftrete, wenn 2 Alkaliionen auf 1 Weinsäure treffen, ist nur in konz. Lsg. streng gültig, in stark verd. Lsg. wird das Drehungsmaximum erst viel später erreicht. Auch der Einfluß der Temperatur auf die Drehung ist erheblich. Mit steigender Temperatur nimmt dieselbe ab. *J.*

Pellat. Bestimmung des Rotationsvermögens des Zuckers und dessen Veränderungen mit der Temperatur und der Wellenlänge[5]). — Vf. bestimmte unter Anwendung aller denkbaren Vorsichtsmaßregeln, besonders bezüglich der Apparatur, der Beleuchtung und der genauen Innehaltung der Beobachtungstemperatur das spez. Drehungsvermögen des Rohrzuckers bei 20° zu 66,536 in guter Übereinstimmung mit früheren Beobachtern. Die Abhängigkeit der Rotation von der Temperatur findet nach der Formel $R_{20} = R[1 + 0,000\,37\,(t - 20)]$ statt. Der Einfluß der Wellenlänge auf die Rotation ergibt sich aus der umstehenden Tabelle, in der die gefundenen Werte den nach der Formel $R_\lambda = R_D \cdot A/\lambda^2$ berechneten Werten gegegenübergestellt sind, wobei A aus den gefundenen Werten berechnet ist. Die obige Formel gibt keine völlig genügende Übereinstimmung. Genauigkeit bis auf $^1/_{1000}$ erhält man mit der Formel $a = A/\lambda^2 + B/\lambda^4$, in der $A = 0,325\,483$ und $B = 0,007\,570\,03$ ist.

---

[1]) Ber. 34, 1372—1380. — [2]) Ber. 33, 707—718; JB. f. 1900, S. 703. — [3]) Ber. 34, 3946—3949. — [4]) Vgl. das vorangehende Referat. — [5]) Ann. chim. phys. [7] 23, 289—316.

Natur der Strahlen	Wellenlänge	Verhältnis der spez. Drehung zur Differenz der mittleren Rotation von D_1 und D_2		
		berechnet	gefunden	
Cd-Linie, rot	0,64385	0,8290	0,8290	+ 0,0002
Ba-Linie, rotorange	0,61418	0,9150	0,9161	+ 0,0011
Mittelwert D_1—D_2	0,58930	1,0000	—	—
Cu-Linie, gelbgrün	0,57002	1,074	1,0734	— 0,0007
Cd-Linie, grün 1	0,53790	1,2162	1,2154	— 0,0008
„ „ 2	0,50859	1,3713	1,3715	+ 0,0002
Mn-Linie, blau	0,47660	1,5796	1,5796	—
Cd-Linie, dunkelblau	0,46782	1,645	1,645	—

J.

Guy Maurice Wilcox. Das optische Drehungsvermögen des Rohrzuckers in Pyridinlösung[1]). — Das Drehungsvermögen des Rohrzuckers in anderen als wäss. Lsgg. ist bisher nur einmal, und zwar von Tollens[2]) untersucht worden. Vom Vf. wird die Drehung in Pyridin beobachtet, und zwar in ihrer Abhängigkeit von der Konz., der Temperatur und der Verdünnung des Pyridins durch W. $[\alpha]_D^{25}$ ist für eine 1, 2, 4 und 6,25%ige Lsg. = 86,7, 85,9, 84,7 und 83,6. Für eine 6,25%ige Lsg. — die höchste erreichbare Konz. — beträgt die spez. Drehung:

t	—10°	0°	10°	25°	45°	65°	85°	105°
$[\alpha]_D^t$	88,7	87,3	85,6	83,8	82,0	80,3	78,5	77,0

Der Temperaturkoëffizient der Drehung ist in Pyridin erheblich größer als in W. Ähnlich verhält es sich mit den DD. der Fll. Eine Verb. von Zucker mit Pyridin existiert nicht. Beim Verdünnen der Pyridinlsg. mit wäss. Zuckerlsg. nimmt die Drehung zuerst rapide ab, um dann durch ein Minimum hindurch — bei 10 Proz. Pyridin, 90 Proz. W. — bis zur rein wäss. Lsg. wieder etwas zu steigen. Die Kurve der DD. der Gemische von Pyridinlsg. und wäss. Lsg. zeigt ein Maximum. Die Mol.-Gew.-Best. im modifizierten Beckmannschen App. ergab niedrigere Werte, als die Formel verlangt. Bei wachsender Konz. des Zuckers nehmen sie stark zu. *J.*

J. Minguin und E. Grégoire de Bollemont. Zur Frage nach der Natur der Racemverbindungen[3]). — Um zur Lsg. der Frage nach der Natur der Racemverbb. beizutragen, haben Verff. folgende Derivate des Camphers in aktiver und racemischer Form dargestellt und ihre Konstanten (s. Original) bestimmt: *Benzylidencampher*, *bromierter Benzylidencampher*, $C_{17}H_{19}BrO$, unbekannter Konst., Reduktionsprod. desselben, $C_{17}H_{20}O$, ebenso, neutrales *Borneolsuccinat*, *Chloralcampholat*, *Bromalcampholat*, *Anisalcampher* und *Brombenzylcampher*. Die aktiven und Racemverbb. zeigen meistens verschiedene Kristallform. Der Smp. ist bei den Racemverbb. im allgemeinen niedriger, dementsprechend die Löslichkeit in A., Ä., Benzin und Toluol größer. Der Smp. von Gemischen aus aktiver und racemischer Substanz liegt je nachdem, ob letzterer eigene Kristallform zukommt oder nicht, niedriger oder höher als der Smp. der niedriger schmelzenden Komponente. Offenbar

[1]) J. physic. Chemistry 5, 587—599. — [2]) Ber. 13, 2303; JB. f. 1880, S. 1020. — [3]) Compt. rend. 132, 1573—1576.

sind die Racemkörper nur im ersten Falle wirkliche Verbb. In bezug auf die D. folgt von den untersuchten Substanzen nur der Brombenzylcampher dem Gesetz von Liebisch[1]), bei den übrigen sind die DD. der Racemkörper teils kleiner als die aktiven, teils ihnen gleich. Kryosk. Mol.-Gew.-Best. ergaben keine Unterschiede zwischen aktiver und inaktiver Substanz. *J.*

J. H. Adriani. Eutektische Kurven bei Systemen dreier Körper, von denen zwei optische Antipoden sind[2]). — Nach Roozeboom gibt eine vollständige Untersuchung der Schmelzkurve von Systemen optischer Antipoden Aufschluß über die Natur des inaktiven Körpers, der bei einer bestimmten Temperatur Racemkörper, inaktives Konglomerat oder pseudoracemischer Mischkristall sein kann. Dasselbe erreicht man nach Bruni durch die Bestimmung der kryohydratischen Kurven der wäss. Lsgg. solcher optischer Antipoden. Statt W. können auch andere Lösungsmittel bzw. „dritte Körper" angewendet werden, weshalb man zweckmäßiger von „eutektischen" Punkten und „eutektischen" Kurven redet. Nimmt man als dritte Körper Stoffe mit verschiedenen Smpp., so kann man bei demselben Antipodensystem mehrere eutektische Kurven bestimmen und die Frage nach der Natur des inaktiven Körpers für mehrere Temperaturen beantworten. Die Brunische Methode hat Vf. bei dem Campheroxim angewendet; als dritte Körper wurden Naphtalin (Smp. 81,4°), Phenanthren (Smp. 99,4°), Benzoin (Smp. 137°) und Anthracen (Smp. 213°) gewählt. Die eutektischen Punkte wurden in dem von van Eyk angegebenen App. bestimmt. Aus den Versuchen mit Naphtalin geht hervor, daß bei 60° die eutektische Temperatur des i-Oxims höher ist als die der Antipoden, während in der Nähe von 76° (Versuche mit Phenanthren) die eutektischen Punkte die gleichen geworden sind; bei noch höherer Temperatur liegt der eutektische Punkt beim *i*-Körper niedriger als bei den Antipoden. Bei 97,2° ist, wie die Kurven mit Benzoin als drittem Körper zeigen, *i*-Campheroxim als Racemkörper noch vorhanden; bei 105,6° jedoch (Kurven mit Anthracen) muß das *i*-Oxim als Mischkristall aufgefaßt werden. Dieses Resultat steht im Einklang mit den früheren Versuchen[3]) des Vf., welche ergeben hatten, daß *i*-Campheroxim unterhalb 103° racemisch, oberhalb 103° Mischkristall ist. *E. S.*

Luminescenz. Photochemie. Photographie.

Alexandre de Hemptinne. Einfluß radioaktiver Substanzen auf das Leuchten der Gase[4]). — Vf. hatte früher konstatiert, daß ein Gas, das bei bestimmter Druckerniedrigung anfängt, zu luminescieren, dies bereits unter höherem Druck tut, wenn man es X-Strahlen aussetzt. Er findet jetzt, daß die Strahlen radioaktiver Substanzen dieselbe Wirkung haben, so zwar, daß z. B. ein Rohr mit Luft, das ohne Bestrahlung erst bei 33 mm Druck luminescierte, mit Radium bestrahlt, schon bei 44 mm Druck leuchtete. Dieselbe Wirkung übte das Radium auf Röhren mit

[1]) Ann. Chem. 286, 140. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 36, 168—172. — [3]) Daselbst 33, 468; JB. f. 1900, S. 49. — [4]) Compt. rend. 133, 934—935.

verd. Luft aus, bei denen Teslaschwingungen Luminescenzerreger waren. *J.*

Raphael Dubois. Luminescenz gewisser organischer Verbindungen[1]. — Vf. findet, daß außer den von Radzizewski untersuchten Körpern noch eine ganze Reihe von anderen mit alkoh. Kalilauge teils beim Erwärmen, teils schon in der Kälte luminescieren, so z. B. die Essenzen des Rosmarins, Kümmels, Illicium anisatum, Roseols. Unter Vorsichtsmaßregeln könnte man in manchen Fällen Fälschungen photometrisch feststellen. Besonders starke Luminescenz zeigt in alkoh. Kalilauge das Äsculin, das zugleich fluoresciert. *J.*

E. Baur u. R. Marc. Über Luminescenzspektren der seltenen Erden[2]. — Die Vff. weisen nach, daß die von Muthmann u. Baur[3] in Übereinstimmung mit Crookes' älteren Anschauungen dem Lanthan, Yttrium und Gadolinium zugeschriebenen Kathodenluminescenzspektren von kleinen Verunreinigungen mit den bunten Erden Erbium, Neodym und Praseodym herrühren, denen, wenn sie in weißen Erden, wie Yttria, Kalk, bzw. in deren Sulfaten gelöst vorliegen, eigentümliche Spektren zukommen. Die Spektren sind am besten bei einem Gehalt von etwa 1 Proz. entwickelt. *J.*

L. Tschugaeff. Über Triboluminescenz[4]. — Vf. untersuchte durch Vergleichung mit zu einer Skala zusammengestellten Verbb. 510 anorganische und organische Substanzen, von denen 127 triboluminescenzfähig waren. Die Triboluminescenz fand sich am häufigsten bei organischen Substanzen (30 Proz. gegen $5^1/_2$ Proz. bei anorganischen) und unter diesen wieder bei den cyklischen Verbb. (36 Proz. gegen 13 Proz. bei aliphatischen Verbb.). „Luminophore" Gruppen sind namentlich das Hydroxyl, Carboxyl und der tertiär und sekundär gebundene Stickstoff. Von den untersuchten Alkaloiden waren 65 Proz. triboluminescenzfähig. Es scheint auch eine Beziehung zur optischen Aktivität zu bestehen. *J.*

M. Tswett. Vorrichtung zur Beobachtung von Fluorescenz- und Opalescenzerscheinungen[5]. — Der einfache App., dessen starke Wirkung durch den völligen Ausschluß störenden Lichtes hervorgerufen wird, erlaubt das Arbeiten mit künstlichem Licht und ist auch für spektroskopische Untersuchungen geeignet. *J.*

Felix Lengfeld u. James H. Ransom. Der Einfluß elektrischer Wellen auf chemische Umsetzungen[6]. — Vff. haben lange elektrische Wellen auf Knallgasgemische einwirken lassen. Weder auf das Gemisch $H_2 + Cl_2$, noch auf das Gemisch $2H_2 + O_2$ wirken die Wellen reaktionsbefördernd. *H. D.*

Berthelot. Die Bedingungen der chemischen Aktion der dunkeln elektrischen Entladungen[7]. — Hierüber wurde bereits berichtet[8]. *H. D.*

Alexandre de Hemptinne. Über die Bildung von Ozon durch elektrische Entladungen[9]. — Vf. untersucht den Einfluß verschiedener

[1]) Compt. rend. 132, 431—432. — [2]) Ber. 34, 2460—2466. — [3]) Ber. 33, 1748; JB. f. 1900, S. 51. — [4]) Ber. 34, 1820—1825. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 36, 450—452. — [6]) J. physic. Chemistry 5, 502. — [7]) Ann. chim. phys. [7] 22, 445—457. — [8]) Compt. rend. 131, 772; JB. f. 1900, S. 55. — [9]) Belg. Acad. Bull. 1901, S. 612—621.

Faktoren auf die Ozonausbeute. Die Entfernung der Wände und die Schnelligkeit des den Ozonisator passierenden Luftstromes ist von großer Bedeutung, der Druck nicht. Bei Variierung der Funkenstrecke wird eine Länge gefunden, bei der die Ausbeute ein Maximum ist; diese Länge variiert mit der Entfernung der Wände, der Geschwindigkeit des Gasstromes und der Intensität des elektrischen Stromes. Bei Benutzung von O_2 statt Luft wird die Ausbeute erhöht, doch nicht hinreichend, um die Anwendung von O_2 praktisch zu rechtfertigen. Für eine gegebene elektrische Energie ist es vorteilhaft, die Spannung zu vermindern, um eine größere Stromstärke zu erzielen; man darf aber die Wände nicht zu sehr nähern und muß deshalb den günstigsten Punkt experimentell feststellen. *Ba.*

Lüppo-Cramer. Eine Beobachtung bezüglich der spektralen Empfindlichkeit verschiedener Arten ungefärbten Bromsilbers [1]). — Vf. beschreibt Versuche, welche beweisen, daß die verschiedenen Modifikationen des AgBr, ganz unabhängig von ihrer Empfindlichkeit gegen weißes Licht, sich den weniger brechbaren Strahlen gegenüber so verschieden verhalten können, daß in der Praxis unter Umständen darauf Rücksicht zu nehmen ist, daß also nicht Empfindlichkeit gegen Tageslicht und diejenige gegen das rote Licht der Dunkelkammer parallel zu gehen brauchen. *H. D.*

Oskar Gros. Über die Lichtempfindlichkeit des Fluoresceïns, seiner substituierten Derivate, sowie der Leukobasen derselben [2]). — Die Arbeit ist eine systematische Untersuchung über die Frage, ob das Bleichen der Farbstoffe im Lichte eine Oxydations- oder eine Reduktionsrk. ist. Daran schließt sich eine Untersuchung, ob die Konstitution auf die Lichtempfindlichkeit von Einfluß ist, welchen Einfluß die verschiedenen Substituenten darauf haben, und wie Katalysatoren wirken. Die Versuche erstreckten sich auf die Leukobasen von Fluoresceïn, Dibromfluoresceïn, Dinitrobromfluoresceïn, Jodeosin, Tetrabromdichlorfluoresceïn, Tetrabromtetrachlorfluoresceïn, Tetrajoddichlorfluoresceïn, Malachitgrün, Rosanilin, Pararosanilin, Fuchsin S, Dimethylpararosanilin, Methylviolett, Chrysanilin, Neutralblau und einige Nitroverbindungen. Die Umwandlung von Leukobase in Farbstoff wird durch Sonnenlicht stark beschleunigt, bei Fluoresceïn z. B. bis zu wenigen Minuten. Daß Temperaturerhöhung nicht die Ursache der Beschleunigung ist, wurde durch besondere Versuche nachgewiesen. Durch Anwendung von Lichtfiltern fand Vf., daß Rosa die Leukobasen am intensivsten färbt, Dunkelgrün und Rot am wenigsten. Die Reihenfolge der anderen Farben ist bei den verschiedenen Leukobasen verschieden, die Komplementärfarbe der entstehenden Farbe wirkt nächst Rosa am stärksten. — Zugesetzte Metallsalze können positiv und negativ katalysatorisch wirken. Die Verfärbung von Malachitgrün wird z. B. am meisten durch Silberhaloide beschleunigt, ferner durch die meisten anderen Schwermetalle, während z. B. Cu-Salze stark negative Katalysatoren sind; das Beizen mit Cu-Salzen ist ja auch ein altbekanntes Mittel zur Erhöhung der Lichtechtheit von organischen Farbstoffen. Da die Verfärbung ein Oxydations-

---

[1]) Physik. Zeitschr. 2, 718—719. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 37, 157—192.

vorgang ist, so läßt sich der Verlauf durch die Abnahme des O_2-Druckes in einer Röhre messen, die den Farbstoff und O_2 enthält und dem Lichte ausgesetzt wird. Im Dunkeln werden nur die Leukobasen von Tribromnitrofluoresceïn und Tetrabromdichlornitrofluoresceïn merklich oxydiert, die nitrofreien dagegen kaum. Die Gegenwart der Nitrogruppe scheint also die Ursache der schnellen Oxydation im Dunkeln zu sein. Da die Stoffe in alkalischer Lsg. untersucht wurden, mußte zunächst der Einfluß des Alkalis ermittelt werden. Bei Leukobasen übt weder Alkali, noch auch Zinkat einen Einfluß aus, wohl aber auf die Oxydation des Farbstoffes selbst. Sie nimmt mit wachsender Konz. des Alkalis zuerst stark zu, von einer bestimmten Konz. ab aber nicht mehr. Meist nimmt dem Massenwirkungsgesetz entsprechend die Oxydationsgeschwindigkeit mit wachsender Konz. des Farbstoffes zu, aber eine einfache Beziehung zwischen beiden Größen ließ sich nicht ermitteln. Zuweilen durchläuft die Geschwindigkeit mit wachsender Konz. ein Maximum; die Erklärung dafür ist vielleicht folgende: Es ist sehr wahrscheinlich, daß sich an der im Lichte erfolgenden Rk. in erster Linie die Ionen der Leukobasen und Farbstoffe beteiligen. Ferner fallen die Absorptionsgebiete des undissoziierten Farbstoffes und seiner Ionen ganz oder teilweise zusammen. Durch die Steigerung der Konz. wird nun einmal die aktive Masse des wirksamen Bestandteiles erhöht und damit die Reaktionsgeschwindigkeit. Andererseits nimmt aber auch die Absorption des wirksamen Lichtes zu, wodurch die Lichtintensität geschwächt wird. Der letztere Faktor kann bei hohen Konzz. überwiegen, wodurch das Maximum zustande kommt. Von Wichtigkeit ist, daß auch die Farbstoffe selbst katalytisch auf die Oxydation der Leukobasen wirken. Bei den Leukobasen wirkt der entstehende Farbstoff so lange, als seine Konz. nicht einen bestimmten Wert überschreitet, beschleunigend auf die Oxydation der Muttersubstanz, d. h. der Leukobase. Fremde Farbstoffe erhöhen die Lichtempfindlichkeit der Leukobase und der Farbstoffe sehr. Das ist praktisch wichtig, weil so Mischungen von Farbstoffen, die an sich lichtecht sind, sehr lichtempfindlich sein können. Diese schädliche Wirkung fremder Farbstoffe tritt schon bei äußerst kleinen Mengen ein und geht mit steigender Konz. durch ein Maximum. Wahrscheinlich wird die Fähigkeit der Farbstoffe, katalytisch zu wirken, durch Lichtabsorption erregt. Infolgedessen erstreckt sich die Farbenempfindlichkeit der Leukobase nicht nur auf die Strahlen, die von den Leukobasen selbst absorbiert werden, sondern auch auf solche, die von dem entstehenden Farbstoff absorbiert werden. *H. D.*

J. M. Eder u. E. Valenta. Fortschritte und Neuerungen in der Herstellung und Verwendung photographischer Präparate[1]. — Eine sehr empfehlenswerte Übersicht über die neueren Fortschritte der Herstellung chemischer Präparate für photographische Zwecke. Etwa 50 Veröffentlichungen werden kurz referiert. *H. D.*

J. M. Eder. Die Reduktion der Scheinerschen Benzinlampe auf Normalkerzen[2]. — Die Scheinersche Lampe gibt verschiedene Helligkeitsgrade mit den verschiedenen Benzinsorten des Handels. Wählt

[1]) Chem. Ind. 24, 559—563 u. 586—590. — [2]) Phot. Korresp. 1899; Chem. Centr. 72, I, 5.

man aber Benzinsorten von gleicher D., so ist der Fehler für praktische Zwecke nicht von Belang. Ist die D. genau 0,700, so beträgt der Fehler nur 0,14° des Scheinerschen Sensitometers und bei Dichteschwankungen, wie sie bei den Handelsbenzinsorten vorkommen, nur $^1/_2$°. Precht, der größere Schwankungen gefunden hat, wird bei seinen Versuchen Petroleumbenzin und nicht Steinkohlenbenzin benutzt haben. *H. D.*

J. M. Eder. Über sensitometrische Untersuchungen [1]). — In einer Erwiderung auf die im vorigen Referate besprochene Notiz von Eder hat Precht [2]) die Bestimmung der Lichtempfindlichkeit photographischer Platten mit der Benzinlampe wegen des inkonstanten Lichtes derselben für ungeeignet erklärt und ferner darauf hingewiesen, daß die Empfindlichkeit der Platten durch Aufbewahrung steigt, wodurch die Bestimmung sowieso illusorisch wird. Eder erwidert darauf, daß die Zunahme eine Grenze hat, und daß es hier nur darauf ankommt, für die Käufer einen Empfindlichkeitswert zu garantieren. Steigt die Empfindlichkeit der Platten hinterher noch durch Lagern, so schadet das nichts. Wichtig ist, daß man bei der Prüfung einen Normalentwickler nimmt, z. B. Eisenoxalat, da der Schwellenwert von der Natur des Entwicklers abhängt. *H. D.*

J. M. Eder. Herr Precht und die Sensitometrie [3]). — Precht hat gefunden, daß der Schwellenwert einer Platte von der Natur des Entwicklers unabhängig ist. Das ist nur für die Verbraucher richtig, da man in den Handlungen für photographische Sachen meist nur Entwickler von annähernd gleicher Brauchbarkeit bekommt. — Precht hat für den Bruchteil des auffallenden Lichtes, der von einer Schicht durchgelassen wird, die Bezeichnung „Extinktion" oder „Extinktionskoëffizient" vorgeschlagen. Vf. hält diese Namengebung für nicht praktisch, ebenso wie Luther. *H. D.*

J. M. Eder. Herr Precht und die tote Silberkeimtheorie [4]). — Vf. hebt hervor, daß er schon im Jahre 1899 die Silberkeimtheorie für unbrauchbar erklärt hat. *H. D.*

J. M. Eder. Die Schwefelsilberkeimtheorie des Herrn Precht [5]). — Precht nimmt an, daß das Bild, welches man aus einer belichteten, aber unentwickelten Platte, die fixiert und dann physikalisch entwickelt wurde, erhält, von einer Entstehung von Ag_2S herrühre. Die Reste dieses Sulfids dienen dann als Keime für die physikalische Entwickelung. Vf. hält diese Ansicht für unrichtig, jedenfalls ist sie unbewiesen. *H. D.*

Raph. Ed. Liesegang. Über eine scheinbare Wirkung von Silberkernen auf Silberhaloide [6]). — Man erhält eine Verstärkung des Bildes, wenn man ein entwickeltes und fixiertes Negativ mit einer Emulsion von $AgBr$ und Kollodium übergießt, nach Erstarrung auswäscht und entwickelt. Man könnte dies mit Hilfe der Silberkeimtheorie erklären, aber es ist auch denkbar, daß das in der Schicht vorhandene überschüssige $AgNO_3$ durch das Auswaschen nicht völlig entfernt wird, daß der Entwickler daraus Ag im statu nascendi bildet, welches sich

[1]) Phot. Korresp. 1900; Chem. Centr. 72, I, 6. — [2]) Arch. Phot. 2, 81; JB. f. 1900, S. 59. — [3]) Phot. Korresp. 1900; Chem. Centr. 72, I, 6. — [4]) Phot. Korresp. 1900; Chem. Centr. 72, I, 12. — [5]) Phot. Korresp. 1900; Chem. Centr. 72, I, 12. — [6]) Arch. f. wiss. Phot. 2, 263—264; Chem. Centr. 72, I, 708.

dem Silberkern des ursprünglichen Negativs anlagert. Die Verstärkung tritt auch ein, wenn man eine Emulsion ohne $AgNO_3$ anwendet und dann mit sulfithaltigem Entwickler entwickelt. Wahrscheinlich löst das Sulfit das AgBr, und das nascierende Ag wird daraus durch den Entwickler abgeschieden. Bei Benutzung von sulfitfreiem Entwickler bleibt die Verstärkung aus. *H. D.*

W. Eugen Englisch. Studien über die Solarisation bei Bromsilbergelatine [1]). — Die als Solarisation bezeichnete Umkehrung des normalen negativen Bildes, die bei sehr großer Intensität und Dauer der Belichtung eintritt, betrachtet Vf. eingehend in ihrer Abhängigkeit von Intensität und Expositionsdauer. Die chemische Wirkung läßt sich durch den optischen Absorptionskoëffizienten der entwickelten Schicht messen. Die Kurven, welche die Beziehung zwischen dem Absorptionskoëffizienten und dem Prod. von Intensität mal Dauer darstellen, haben bei einem bestimmten Werte des Prod. ein Maximum. Jenseits desselben liegt das Gebiet der Solarisation. Der Verlauf der Solarisationskurve hängt von Art und Dauer der Entwickelung ab. Die Verhältnisse sind aber so kompliziert, daß zu einfacher Gesetzmäßigkeit noch nicht zu gelangen war. Es ist anzunehmen, daß Silbersubbromid zwar nicht als Substanz des normalen latenten Bildes, wohl aber als Substanz des solarisierten Bildes anzusehen ist. Man kann sich die Solarisation folgendermaßen erklären. Durch die erste Bromentwickelung wird die Gelatineschicht gegerbt, und das darauf abgespaltene Brom kann nicht mehr hinausdiffundieren, so daß ein großer Bromdruck entsteht. Durch diesen wird das Bromsilber in einen nicht oder schwer entwickelbaren Zustand übergeführt. *H. D.*

Richard Abegg in Breslau und Karl Hellwig in Göttingen. Verfahren zur Herstellung von Halogensilberemulsionen. [D. R.-P. Nr. 116096] [2]). — Die direkte Trennung des nach dem D. R.-P. Nr. 115072 [3]) aus den wäss. Lsgg. der *komplexen Ag-Salze* durch Wasserzusatz abgeschiedenen *Halogensilbers* von der verbleibenden Lsg. hat sich als schwierig ergeben. Die löslichen Bestandteile sollen daher der Mischung durch Dialyse entzogen werden. *Gthr.*

Lumière frères u. Seyewetz. Über die Abschwächer für Silberbilder [4]). — Vf. haben früher mehrere Abschwächer empfohlen, darunter *Cerperoxyd*. Dasselbe greift alle Teile des Negativs gleichzeitig an. Durch H_2O_2 und $KMnO_4$ in saurer Lsg., sowie durch $(NH_4)_2S_2O_8$ werden nur die schwärzesten Stellen des Negativs angegriffen, nicht die helleren. In den dichten Stellen findet Oxydation statt nach der Gleichung $H_2O_2 + 2Ag + H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + 2H_2O$. Dort, wo überschüssiges Persulfat oder H_2O_2 vorhanden ist, also an den hellen Stellen, wird das Ag_2SO_4 wieder reduziert, so daß die abschwächende Wirkung nicht eintritt. In den dichten Stellen dagegen wird das eindringende Oxydationsmittel völlig verbraucht und die Abschwächung bleibt von Bestand. Vff. geben auch für die Reduktion Formeln an, die jedoch (z. B. für $KMnO_4$) nicht sehr wahrscheinlich sind. *H. D.*

---

[1]) Arch. f. wiss. Phot. 2, 243—263. — [2]) Patentbl. 22, 15. — [3]) Daselbst 21, 1586. — [4]) Arch. f. wiss. Phot. 2, 264—266; Chem. Centr. 72, I, 709; Monit. scientif. [4] 15, 169—170; vgl. auch JB. f. 1900, S. 60 f.

Société anonyme des plaques et papiers photographiques, A. Lumière et ses fils in Lyon. Verfahren zum Abschwächen photographischer Silberbäder. [D. R.-P. Nr. 123017] [1]). — Zum Abschwächen benutzt man Lsgg. von *Cerisalzen* oder *Ceri-Cerosalzen*, die unter Reduktion zu Cerosalzen das red. Ag des Bildes an die frei gewordenen Säureradikale, z. B. als $AgSO_4$, binden, das abgewaschen wird. *Gthr.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Herstellung eines in Pulverform haltbaren photographischen Abschwächers. [D. R.-P. Nr. 117673] [2]). — *Kaliumferridoxalat* und entwässertes *Natriumhyposulfit* werden, z. B. im Verhältnis von 5 : 50, gemischt. *Gthr.*

Plastographische Gesellschaft Pietzner u. Co. in Wien. Verfahren zur Herstellung besonders lichtempfindlicher Chromgelatinemischungen. [D. R.-P. Nr. 117530] [3]). — Die *Chromgelatine* wird mit $AgNO_3$, ev. auch mit Bromiden versetzt, nach dem Ansäuern erwärmt und nach Zusatz von absolutem A. rasch abgekühlt. *Gthr.*

Radioaktivität. Kathodenstrahlen. Elektronentheorie.

Radioaktivität. — Geoffrey Martin. Radioaktivität und Atomgewicht [4]). — Vf. nimmt an, daß alle Elemente radioaktiv sind, daß aber die Intensität der *Aktivität* dem *Atomgew.* proportional ist. Er weist ferner auf einen möglichen Zusammenhang zwischen *Valenzwechsel* und Radioaktivität hin. *M.*

Edward Booth. Prouts Hypothese und die radioaktiven Elemente [5]). — Vf. wird durch die Entdeckung des Radiums als Begleiter des Baryums dazu geführt, die *Proutsche Hypothese* wieder näher zu betrachten und die Abweichungen der Atomgeww. von ganzen Zahlen auf das Vorhandensein geringer Mengen anderer Elemente zurückzuführen. *M.*

W. Marckwald. Radium [6]). — Bei der gebrochenen Kristallisation von radioaktivem Baryumchlorid sammelt sich das *Radiumchlorid* in den ersten Fraktionen an, so daß man auf diese Weise eine Anreicherung bewirken kann. *M.*

M. Maier. Einige Versuche mit den von radioaktivem Baryumchlorid emittierten Uranstrahlen [7]). — Vf. konnte an den Strahlen eines Gieselschen Radium-Baryumchloridpräparats die Ablenkung im magnetischen Felde konstatieren. Hingegen gelang es ihm nicht, Reflexion und Beugung dieser Strahlen nachzuweisen. *M.*

Henri Becquerel. Über einige Beobachtungen am Uran bei sehr tiefen Temperaturen [8]). — Das *Strahlungsvermögen des Urans* ändert sich mit der *Temperatur* nicht merklich. Die scheinbare Verminderung der Ladegeschwindigkeit ist darauf zurückzuführen, daß die leichter absorbierbaren Strahlen des Ur von den Luftschichten bei sehr tiefen

---

[1]) Patentbl. 22, 1499. — [2]) Daselbst, S. 359. — [3]) Daselbst, S. 358. — [4]) Chem. News 83, 130. — [5]) Daselbst, S. 262—263. — [6]) Daselbst 84, 190—191. — [7]) Physik. Zeitschr. 2, 33—34. — [8]) Compt. rend. 133, 199—202.

Temperaturen absorbiert werden. Vf. wiederholt ferner Versuche von Dewar bei der Temperatur der flüssigen Luft mit Uran. *M.*

Henri Becquerel. Über die Radioaktivität des Urans[1]). — Wird in einer radioaktiven Uranlsg. wiederholt $BaSO_4$ gefällt, so wandert die gesamte Radioaktivität in den Niederschlag, während die Uranlsg. inaktiv zurückbleibt. Nach 18 Monaten hat sich die Lsg. aber wieder aktiviert. Vf. nimmt zur Erklärung an, daß das *aktive Uransalz* ein Gemisch ist von aktiven und inaktiven Bestandteilen, und daß diese letzteren induziert sind und in das $BaSO_4$ gehen. Die zurückgebliebenen aktiven Teilchen induzieren dann allmählich die Lsg. wieder. Andererseits ist es aber auch möglich, daß das Uran einheitlich ist und seine Radioaktivität durch mol. Umlagerungen wiedererlangt. *M.*

K. A. Hofmann und Eduard Strauss. Über das radioaktive Blei[2]). — *Radioaktives Blei*[3]) findet sich im Bröggerit, Cleveït, Uranpecherz, Alvit, Samarskit aus Norwegen, Uranglimmer, Euxenit von Hitteroë, aber nicht in dem mit diesem nahe verwandten Äschynit vom Ural. Die aktive Substanz wird wie das Pb aus saurer Lsg. durch H_2S gefällt, bildet ein unl. Sulfat und Chromat, ist als Chlorid und Nitrat in reinem W., ebenso in KOH l. und wird durch Ammoniumcarbonat gefällt. Zur Trennung von Pb fällt man die Chloridlsg. mit reinem NaCl, wobei der aktive Stoff größtenteils in Lsg. bleibt, oder man übergießt das Chlorid mit 3%iger HCl-Lsg. und leitet H_2S ein. Die neue Substanz geht dabei in Lsg., da die freie Säure die Bildung des Sulfids verhindert, während das Pb größtenteils als Sulfid zurückbleibt. Das Chromat wird auch durch wiederholtes Erwärmen mit verd. H_2SO_4 nicht zers., zum Unterschied von $PbCrO_4$. Die ursprüngliche Aktivität des aus den erwähnten Mineralien dargestellten $PbSO_4$ beruht auf der Anwesenheit einer neuen, aktiven Substanz und kann nicht durch Beimengung oder Induktion von Ra, Polonium, Actinium verursacht sein, da künstliche Gemische von gewöhnlichem Bleisalz mit diesen Leuchtstoffen durch die gebrauchten Isolierungsmethoden vollständig zerlegt werden und inaktives Bleisulfat liefern. Die ursprüngliche Aktivität erlischt nach etwa 6 Monaten und läßt sich durch Kathodenstrahlen wieder erwecken. Auf das Elektroskop wirken die verschiedenartigen Verbb. des radioaktiven Bleies annähernd gleich stark; auf die photographische Platte wirkt durch Al ebenso wie durch Glas nur das Sulfat; dieses wird besonders kräftig durch Abrauchen mit HNO_3 und H_2SO_4, sowie durch 15stündiges Erhitzen auf 450° bei Luftzutritt. Die photographische Wirksamkeit des radioaktiven Sulfats übertrifft die von frisch bereitetem Wismutoxychlorid aus Pechblende (Polonium) und erreicht die Stärke des aus diesem selben Mineral ausgeschiedenen Baryumsulfats (radiumhaltig). *M.*

F. Giesel. Über radioaktive Stoffe[4]). — Vf. kann die Versuche von Hofmann und Strauss nicht bestätigen und erklärt, daß der Beweis für die Anwesenheit eines neuen radioaktiven Elementes im *Radioblei* von Hofmann und Strauss bis heute nicht erbracht ist. *M.*

---

[1]) Compt. rend. **133**, 977—980. — [2]) Ber. **34**, 8—11, 907—913, 3033—3039. — [3]) Ber. **33**, 3126; JB. f. 1900, S. 64. — [4]) Ber. **34**, 3772—3776.

K. A. Hofmann und E. Strauss. Über radioaktive Stoffe[1]). — Polemik gegen F. Giesel. *M.*

H. Berndt. Über die Spektra von Radium und Polonium[2]). — Vf. fand an aktivem $BaCl_2$ von der Aktivität 1000 außer bekannten eine neue Linie im Ultraviolett $\lambda = 2708{,}6$; Int. 1. Aktives Wismutsubnitrat, Aktivität 300, gab 15 dem Polonium zuzuschreibende Linien, zum größten Teil im Ultraviolett. Die Messungen wurden bis $\lambda = 2100$ ausgedehnt. *J.*

P. Curie und A. Debierne. Über die induzierte Radioaktivität, welche durch die Salze des Radiums hervorgerufen wird[3]). — Vff. haben in einen geschlossenen Raum etwas radioaktive Substanz gebracht und in verschiedenen Stellungen dazu verschiedene Blättchen, die indessen alle gleich stark induziert wurden. An der Luft verlieren die induzierten Körper allmählich ihre Radioaktivität, und zwar den größten Teil schon am ersten Tage. Ist die radioaktive Substanz selbst verschlossen, so findet keine Induktion statt. Die *induzierende Wirkung* pflanzt sich auch durch Kapillaren schnell fort. *M.*

P. Curie und A. Debierne. Über die induzierte Radioaktivität und die aktiven Gase des Radiums[4]). — Radiumpräparate vermögen *induzierte Radioaktivität* hervorzurufen. Diese wird jedoch nicht durch Strahlung, sondern durch die Luft übertragen. Bei sehr großer Verdünnung der Luft oder anderer Gase hört die Induktion auf. Beim Aufheben des Vakuums tritt in dem evakuierten Rohre die Induktion ein. Radiumpräparate, die in einem evakuierten Rohre eingeschlossen sind, geben beim Erhitzen ein Gas ab, das im Spektroskop keine neuen Linien zeigt, aber sehr stark aktiv ist. Die Radioaktivität dieser Emanation nimmt langsam ab. *M.*

P. Curie und A. Debierne. Über die Radioaktivität der Radiumsalze[5]). — Wenn man W. mit Radiumpräparaten destilliert, so bekommt es radioaktive Eigenschaften. Dasselbe Resultat erlangt man, wenn man eine Schale destillierten W. neben ein offenes Gefäß mit einem Radiumpräparat in einen geschlossenen Raum bringt. Ferner kann man eine Celluloidkapsel mit aktiver Substanz in das W. direkt hineinhängen. Diese induzierte Radioaktivität nimmt mit der Zeit ab, und zwar um so schneller, je größer die freie Oberfläche des W. ist. Vff. nehmen an, daß jedes Ra-Atom eine konstante Quelle der Radioaktivität ist, daß aber andererseits die Aktivität durch Leitung und Strahlung verloren geht. Es wird sich also schließlich ein Gleichgewichtszustand zwischen Bildung und Verlust der Radioaktivität einstellen. *M.*

P. Curie und A. Debierne. Über die durch Radiumsalze hervorgerufene Radioaktivität[6]). — Die Strahlung der *induzierten Radioaktivität*, welche von aktiven Baryumpräparaten auf andere Substanzen übertragen wird, läßt sich im Magnetfelde in einen ablenkbaren und in einen nichtablenkbaren Teil zerlegen. Die Gasart, in welcher die Induktion erfolgt, ist für die Intensität und Schnelligkeit der Induzierung unwesentlich.

---

[1]) Ber. **34**, 3970—3973. — [2]) Physik. Zeitschr. **2**, 180—181. — [3]) Compt. rend. **132**, 548—551; Physik. Zeitschr. **2**, 500—501. — [4]) Compt. rend. **132**, 768—770; Physik. Zeitschr. **2**, 513—514. — [5]) Compt. rend. **133**, 276—279. — [6]) Daselbst, S. 931—934.

Phosphorescenzfähige Substanzen beginnen unter dem Einfluß der Induzierung zu fluorescieren, z. B. Zinkblende. Die induzierende Kraft hängt von der Menge der aktiven Substanz ab. *M.*

Henri Becquerel. Über die sekundäre Radioaktivität der Metalle[1]). — Werden Bleistückchen, die sich auf einer Bleiplatte über einer photographischen Platte befinden, von den Strahlen eines kräftigen Radiumpräparats getroffen, so senden sie selbst *sekundäre*, photographisch wirksame *Strahlen* aus, die allerdings sehr schwach sind. *M.*

Henri Becquerel. Über die sekundäre Radioaktivität[2]). — Alle Körper, die von radioaktiven Strahlen getroffen werden, senden eine *sekundäre*, photographisch wirksame *Strahlung* aus. Die sekundäre Strahlung des *Radiums* und *Uraniums* ist sehr stark im Gegensatz zu der des *Poloniums*. Vf. hat nicht entscheiden können, von welcher der drei Strahlenarten der radioaktiven Substanzen, der magnetisch nicht ablenkbaren, aber leicht absorbierbaren, der ablenkbaren und der nicht ablenkbaren, aber leicht durchdringenden, die sekundäre Strahlung herrührt. *M.*

Henri Becquerel. Über die magnetische Analyse der Radiumstrahlen und der sekundären Strahlung, die durch diese Strahlen hervorgerufen wird[3]). — Ausführliche Beschreibung der Versuchsanordnung, um die Radiumstrahlen und die sekundären Strahlen durch das magnetische Feld zu zerlegen. *M.*

E. Rutherford. Einfluß der Temperatur auf die „Emanationen" radioaktiver Substanzen[4]). — Um den *Einfluß der Temperatur* auf die Fähigkeit von Thorium, Radium usw., Emanationen auszusenden, festzustellen, wurde eine bestimmte Menge der Substanz in ein Pt-Rohr gebracht, durch welches ein Luftstrom ging und zum Elektrometer führte. Wurde das Pt-Rohr zur Rotglut erhitzt, so stieg das *Emanationsvermögen* des Thoriumoxyds zuerst auf den dreifachen Wert, wurde aber dann zerstört. Temperaturen unterhalb der Rotglut hatten keinen Einfluß. Beim Radium wächst die Emanation mit zunehmender Temperatur enorm an, jedoch wirkt Rotglut zerstörend. *M.*

Th. Tommasina. Über das Vorhandensein von Strahlen, die eine Reflexion erleiden, in der Strahlung eines Gemisches von Baryum- und Radiumchlorid[5]). — Vf. bringt vor einen parabolischen Hohlspiegel ein Radiumpräparat und läßt die reflektierten Strahlen auf ein Goldblattelektrometer fallen. Da die Entladungsgeschwindigkeit mit dem Spiegel größer ist als ohne denselben, und da der Spiegel ohne das Ra-Präparat ohne Einw. ist, schließt Vf., daß die Strahlen des Ra reflektiert werden können. *M.*

Eilhard Wiedemann. Thermoluminescenz durch Radiumstrahlen[6]). — Auf ein Aluminiumblech von 5 bis 6 cm im Quadrat wird eine dünne, vorher erhitzte Schicht einer festen Lsg. (?) von Mangansulfat in Calciumsulfat gebracht und mit einem Glimmerblatt bedeckt. Nach mehrstündiger Bestrahlung durch ein Radiumpräparat wurde das

---

[1]) Compt. rend. **132**, 371—373. — [2]) Daselbst, S. 734—739. — [3]) Daselbst, S. 1286—1289. — [4]) Physik. Zeitschr. **2**, 429—431. — [5]) Compt. rend. **133**, 1299—1301. — [6]) Physik. Zeitschr. **2**, 269.

Al-Blech mit dem Calcium-Mangansulfat auf ein vorher erhitztes Cu-Blech gelegt. An der Stelle, welche unter dem Radiumpräparat gelegen hatte, leuchtete ein heller, grüner, weithin sichtbarer Kreis auf. Die schwache Erregung des Ca-Mn-Sulfats zur Phosphorescenz und die starke zur *Thermoluminescenz* durch Radiumstrahlen entspricht dem analogen Verhalten unter den Entladungsstrahlen. *M.*

Eugène Bloch. Wirkung der Radiumstrahlen auf Selen [1]). — Ebenso wie *Licht*- und *Röntgenstrahlen* bewirken auch die *Radiumstrahlen* eine Vermehrung der elektrischen Leitfähigkeit des Selens in der Selenzelle. *M.*

Berthelot. Versuche über einige durch Radium hervorgerufene chemische Reaktionen [2]). — Ein in doppeltes Glas eingeschlossenes Präparat von $RaCl_2$ wurde im Dunkeln auf verschiedene Substanzen zur Einw. gebracht. Jodpentoxyd färbte sich nach einigen Tagen violett und spaltete im Laufe einiger Wochen immer deutlicher Jod ab. Wasserfreie HNO_3 im zugeschmolzenen Rohr färbte sich gelb. Beide Rkk. sind endotherm und werden sonst nur durch Licht hervorgerufen. Keine Einw. war zu beobachten auf Lsgg. von oktaëdrischem S in CS_2, auf C_2H_2, auf Lsgg. von Oxalsäure bei Ggw. von Luft. Es ist möglich, daß die Radiumstrahlen durch die Glaswände, die sie durchdringen müssen, in ihrer Wirkung geschwächt werden. Dafür spricht auch, daß das Glas selbst verändert wird, teils geschwärzt, durch Reduktion von Pt, teils violett gefärbt durch Oxydation von Manganverbb. *A.*

Berthelot. Studien über das Radium [3]). — Radiumsalz, das zweimal von Glas und einmal von schwarzem Papier umgeben ist, wirkt weder bei 10° noch bei 100° auf J_2O_5 ein. Entfernt man das schwarze Papier, so tritt eine schwache Färbung des J_2O_5 durch Jodabscheidung ein, was wahrscheinlich durch die Phosphorescenz des Glases infolge der radioaktiven Strahlen veranlaßt wird. Unter dem Einflusse der Ra-Strahlen färbt sich Glas durch Oxydation des Mangans violett. *M.*

Henri Becquerel. Über die chemische Wirkung der Radiumstrahlen [4]). — Vf. erwähnt die bekannten Färbungen des Glases durch Radiumpräparate, die Umwandlung des weißen P in die rote Modifikation, die Bildung von HgCl aus Sublimat durch Oxalsäure und die zerstörende Wirkung der Ra-Strahlen auf das Keimvermögen von Samen. *M.*

Henri Becquerel und P. Curie. Physiologische Wirkung der Radiumstrahlen [5]). — Vff. bestätigen die zerstörende Einw. der Radiumstrahlen auf die Haut, die von Walkoff und Giesel entdeckt worden war. *M.*

C. Barus. Bemerkung über das Verhalten von Phosphoremanation in Kugelkondensatoren [6]). — Vf. bringt in einem Kugelkondensator an das Ende eines isolierten Kupferdrahtes, der mit einem Elektrometer in Verbindung steht, ein Stückchen Phosphor an und mißt die Abnahme der elektrischen Ladung, die durch die *Phosphoremanation* im Innern des Kugelkondensators beschleunigt wird. *M.*

---

[1]) Compt. rend. 132, 914—915. — [2]) Daselbst 133, 659—664. — [3]) Daselbst, S. 973—976. — [4]) Daselbst, S. 709—712. — [5]) Daselbst 132, 1289—1291. — [6]) Sill. Amer. J. [4] 11, 310—314.

C. Barus. Über den Einfluß von Temperatur und Feuchtigkeit auf die Phosphoremanation und einen Unterschied im Verhalten der Nukleï und Ionen[1]). — Vf. untersucht Luft, welche bei einer bestimmten Temperatur über getrockneten gelben Phosphor gestrichen ist, mit der Dampfstrahl- und mit einer elektrischen Methode. Besonders bei 13° treten Kerne auf, welche den Wasserdampf kondensieren. Nach der elektrischen Methode gemessen, liegt das Maximum der Ionisation bei 20°. *Ba.*

Kathodenstrahlen. Elektronentheorie. — J. C. Mc Lennan. Elektrische Leitfähigkeit in Gasen, die von Kathodenstrahlen durchsetzt sind[2]). — Die Leitfähigkeit, die in einem Gase durch *Kathodenstrahlen* verursacht wird, ist der durch *Röntgen*- und *Uranstrahlen* erzeugten ähnlich und kann unter die Hypothese gebracht werden, daß durch die Strahlung in dem von ihr getroffenen Gasvolum positive und negative Ionen erzeugt werden. Wenn man Kathodenstrahlen auf isolierte metallische Leiter fallen läßt, die von Luft unter Atmosphärendruck umgeben sind, so erhalten diese ursprünglich nicht geladenen Leiter eine kleine Restladung, werden positive Ladungen vollständig zerstreut, gehen negative Ladungen auf einen kleinen Restwert zurück und rührt der Verlust der Ladung von der Einw. der den Leiter umgebenden ionisierten Luft her, und der Wert der negativen Restladung wird durch die Größe der Leitung in dieser Luft bestimmt. Die Ionisation, welche in einem Gase durch Strahlen entsteht, die aus dem Al-Fenster einer Lenardschen Entladeröhre heraustreten, rührt von den Kathodenstahlen und nicht von den Röntgenstrahlen her. Lenards Ergebnisse über die Absorption von Kathodenstrahlen wurden durch das Studium der *Ionisation in Gasen* bestätigt. Wenn Kathodenstrahlen von einer gegebenen Stärke ein Gas durchsetzen, so hängt die in 1 ccm erzeugte Anzahl Ionen nur von der D. des Gases ab und nicht von seiner chemischen Zus. Bei Strahlen von konstanter Intensität ist die Ionisation in einem bestimmten Gase proportional dem Drucke dieses Gases. Die relativen Ionisationen, die durch Kathodenstrahlen von konstanter Intensität in Luft, O_2, N_2, CO_2, H_2 und NO bei demselben Drucke hervorgebracht werden, werden durch Zahlen ausgedrückt, die ihre DD. darstellen. Bei Kathodenstrahlen steht ebenso wie bei Röntgenstrahlen die in einem Gase erzeugte Ionenzahl in einem bestimmten Verhältnis zu der absorbierten Menge strahlender Energie. *M.*

K. A. Hofmann, A. Korn und E. Strauss. Über die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf radioaktive Substanzen[3]). — Unter der Einw. von *Kathodenstrahlen* beginnen $HgSO_4$, Tl_2SO_4, Zirkonsulfat, $PtSO_4$, Thorsulfat und besonders Thoroxyd zu fluorescieren, erlangen aber nicht die Fähigkeit, im Dunkeln auf die photographische Platte zu wirken. $BaSO_4$, Baryumniobat, -titanat und -wolframat, Gadoliniumoxyd und die seltenen Erden des Samarskits ließen sich nicht aktivieren. Wismutpräparate wurden nur dunkel gefärbt. Hingegen erlangte das Bleisulfat aus Uranpecherz, Bröggerit, Cleveït, Samarskit, Uranglimmer und Euxenit die verlorene Aktivität wieder. *M.*

---

[1]) Sill. Amer. J. [4] 12, 327—346. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 37, 513—545; Physik. Zeitschr. 2, 704. — [3]) Ber. 34, 407—409.

E. Baur. Die Bedeutung der Becquerelstrahlen in der Chemie[1]. — Auszug aus der Habilitationsrede des Vfs. *M.*

R. J. Strutt und Lord Rayleigh. Die Leitfähigkeit von Gasen unter dem Einfluß von Becquerelstrahlen[2]. — Für die Messung war zu beachten, daß die auf die Gase wirkende EMK groß genug sein mußte, um alle durch die Strahlen produzierten Ionen in Bewegung zu setzen, und der Druck klein genug, damit nicht ein wesentlicher Teil der Strahlen durch das Gas absorbiert wurde; das ist der Fall, solange Leitfähigkeit und Druck proportional sind. Die einwirkenden Strahlen waren folgende: 1. Die Strahlen größter Durchdringungsfähigkeit aus Ra, ablenkbar durch den Magneten; 2. die leicht zu absorbierenden Ra-Strahlen, nicht ablenkbar; 3. die Strahlen von zwei verschiedenen Poloniumpräparaten I und II; 4. die Strahlen von Uransalz. — Bezogen sind die Leitfähigkeitswerte auf Luft = 1.

Gas	Dichte	Relative Leitfähigkeit				
		Radium		Polonium		Uran
		durchdringende Strahlen	leicht absorbierbare Strahlen	I	II	
H_2	0,0693	0,157	0,218	0,226	0,219	0,213
O_2	1,11	1,21	—	1,16	—	—
CO_2	1,53	1,57	—	1,54	—	—
CN	1,86	1,86	—	1,94	—	—
SO_2	2,19	2,32	1,92	2,04	2,03	2,08
Chloroform	4,32	4,89	—	4,44	—	—
Methyljodid	5,05	5,18	3,74	3,51	3,47	3,55
CCl_4	5,31	5,83	—	5,34	—	—
Luft	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Das Hauptresultat ist, daß die Leitfähigkeiten den DD. sehr nahe proportional sind, unabhängig von der Art der Strahlung. Die verschiedenen unablenkbaren Strahlen geben annähernd dieselbe Leitfähigkeit, die ablenkbaren eine etwas andere. Scharf davon unterschieden sind die Röntgenstrahlen, die eine mehreremal so große Leitfähigkeit geben als den DD. entspricht, wenn die Gase Cl oder S enthalten. *H. D.*

E. Rutherford und R. K. McKling. Über die Energie der Becquerel- und Röntgenstrahlen und über die zur Erzeugung von Ionen in Gasen nötige Energie[3]. — Zweck der Untersuchung war, die zur Erzeugung eines Ions in einem Gase, das von *Röntgenstrahlen* durchsetzt wird, nötige Energie zu berechnen und aus diesem Resultate den Energiebetrag abzuleiten, der von Uran, Thorium und ähnlichen radioaktiven Substanzen ausgestrahlt wird. Zur Bestimmung der *Wärmewirkung der Röntgenstrahlen* wurde ein Pt-Bolometer benutzt. Die der Oberfläche von 92,2 qcm zugeführte Wärmemenge war bei einer Entfernung von 26 cm von der Strahlenquelle gleich 0,000 14 g-Cal. pro Sekunde. Die maxi-

---

[1] Naturw. Rundsch. **16**, 338—340, 355—356. — [2] Lond. R. Soc. Proc. **68**, 126. — [3] Physik. Zeitschr. **2**, 53—55.

male Energieemission, die aus der Röntgenstrahlenröhre ausstrahlt, ist demnach 560 mal größer als die der Sonnenstrahlen auf die Oberfläche der Erde. Der mittlere Wert des *Absorptionskoëffizienten der Röntgenstrahlen* in Luft bei Atmosphärendruck wurde zu 0,000279 gefunden. In CO_2 ist er 1,59 mal so groß. Der Wert der zur *Erzeugung eines Ions* in Luft erforderlichen Energie wurde aus Stromstärke eines ionisierten Gasvolumens, aus Wärmewirkung und Absorptionskoëffizient zu $1,90 \cdot 10^{-10}$ Erg abgeleitet. Nimmt man ferner an, daß der bei der Erzeugung von Ionen absorbierte Energiebetrag dazu verwendet wird, die elektrischen Kräfte zu überwinden, welche die Molekel zusammenhalten, so läßt sich zeigen, daß die mittlere Entfernung zwischen den Ionenladungen $1,1 \cdot 10^{-9}$ cm ist. Bei der Erzeugung von Ionen durch Uranstrahlen und durch Röntgenstrahlen ist die gleiche Energiemenge erforderlich. Für eine dicke Schicht von Uranoxyd (3,6 g auf 38 qcm) war die im Gas pro qcm ausgestrahlte Energiemenge gleich 10^{-11} g-Cal pro Sekunde. Die pro Jahr ausgestrahlte Energiemenge ist nicht geringer als 0,032 g-Cal, während 1 g Radium im Jahr 3000 g-Cal ausstrahlt. *M.*

Ernst Dorn. Bemerkung zu der Mitteilung von Rutherford und Mc Clung über die Energie der Becquerel- und Röntgenstrahlen usw.[1]). — Prioritätsansprüche. *M.*

J. Elster und H. Geitel. Über eine fernere Analogie in dem elektrischen Verhalten der natürlichen und der durch Becquerelstrahlen abnorm leitend gemachten Luft[2]). — Die natürliche atmosphärische Luft hat die Eigenschaft, negativ geladene Körper beliebiger Art, mit denen sie in Berührung kommt, vorübergehend radioaktiv zu machen. Benutzt man die Bezeichnung „*Emanation*" radioaktiver Stoffe für ihre Eigenschaft, die sie umgebenden Gase nicht nur leitend, sondern selbst radioaktiv zu machen, so muß man die Existenz einer solchen Emanation in der Atmosphäre annehmen. *M.*

J. Stark. Beiträge zur Theorie der elektrischen Strömung in Gasen[3]). — Theoretisch-physikalische Arbeit. *Ba.*

John S. Townsend. Die in Gasen durch die Bewegung negativ geladener Ionen erzeugte Leitfähigkeit[4]). — Arbeit von rein physikalischem Interesse. *Ba.*

P. de Heen. Studium der Gesetze, die die Entladung elektrischer Leiter durch Emanationen von Flammen und radioaktiven Substanzen beherrschen[5]). — Vf. bestimmte die Entladungsgeschwindigkeit eines Kondensators unter dem Einflusse von Flammen und von radioaktiven Stoffen. Vf. zieht daraus theoretische Schlüsse, die aber nach W. Kaufmann[6]) anzuzweifeln sind. *H. D.*

Alexandre de Hemptinne. Über die elektrische Leitfähigkeit der Flamme und der Gase[7]). — Vf. hat einige seiner früheren Versuche[8]) über die Leitfähigkeit von Gasgemischen im Augenblicke ihrer Explosion unter Anwendung eines Galvanometers statt eines Kapillarelektrometers

---

[1]) Physik. Zeitschr. 2, 218. — [2]) Daselbst, S. 590—593. — [3]) Daselbst, S. 4—6. — [4]) Daselbst, S. 483—488. — [5]) Belg. Acad. Bull. 1901, S. 293—299. — [6]) Beibl. Ann. Phys. 25, 729. — [7]) Zeitschr. physik. Chem. 39, 345—352; Belg. Acad. Bull. 1901, S. 600—611. — [8]) Zeitschr. physik. Chem. 12, 2; vgl. JB. f. 1893, S. 177.

wiederholt. Bei Gemischen von Sauerstoff und Wasserstoff beobachtet man im Moment der Explosion eine nur einen Augenblick dauernde Ablenkung am Galvanometer. Der Durchgang der Elektrizität ändert sich nicht proportional der EMK; für schwächere Spannungen ist der Strom relativ stärker. Ist die Elektrode von großer Oberfläche mit dem positiven Pole verbunden, so findet der Übergang von Elektrizität in meßbarer Weise statt. Erniedrigung des Gasdruckes, sowie Erhöhung der Temperatur vermindern den Durchgang der Elektrizität, während die Natur des Elektrodenmaterials, sowie die Einw. eines magnetischen Feldes keinen Einfluß ausüben. Gasgemische, welche bei der Verbrennung kein W. bilden, wie Gemische von Chlor und Wasserstoff, sowie von Kohlenoxyd und Sauerstoff, zeigten bei der Explosion keine Leitfähigkeit. Es scheint die Leitfähigkeit nur durch das flüssige W. bewirkt zu werden, da alle Ursachen, welche die Kondensation des W. begünstigen, auch den Durchgang der Elektrizität befördern und umgekehrt. *E. S.*

D. Child. Geschwindigkeit von Ionen, die von Flammen, vom elektrischen Flammenbogen und von heißen Drähten ausgehen [1]). — Die Untersuchung der Entladung von Flammen ergab, daß die Geschwindigkeit der negativen Ionen, welche von den Flammen ausgesandt werden, größer ist als die der positiven Ionen. Die Geschwindigkeit der positiven Ionen variierte von 2,85 bis zu 1,45 cm pro Sekunde für einen Potentialabfall von 1 Volt pro cm, diejenige der negativen Ionen von 4,66 bis zu 2,03 cm. Umgekehrt liegen die Verhältnisse beim elektrischen Flammenbogen. Hier bewegen sich, wie Vf. durch Untersuchung der Entladung eines elektrischen Bogens, sowie nach der Methode von Zeleny feststellen konnte, die positiven Ionen schneller als die negativen. Die Geschwindigkeit der positiven Ionen wurde zu etwa 4 bis 6 cm pro Sekunde, die der negativen zu 2 bis 3 cm berechnet. Weiterhin wurde die Entladung von heißen Platin- und Eisendrähten untersucht. Auch hier besitzen die positiven Ionen die größere Geschwindigkeit. Es scheint demnach, daß bei der Ionisation von Metalldämpfen die positiven, bei der Ionisation von Gasen die negativen Ionen sich am schnellsten bewegen. *E. S.*

William Crookes. Radioaktivität und Elektronentheorie [2]). — Die *Elektronen*, welche von radioaktiven Körpern ausgesandt werden, unterscheiden sich von Ätherwellen dadurch, daß sie von den Moll. des umgebenden Mediums beeinflußt werden. Vf. zeigt dies, indem er unter eine photographische Platte zwei Schälchen mit actiniumhaltiger Substanz bringt, von denen die eine frei, die andere aber von einem Bleicylinder umschlossen ist. Nur über dieser Schale war Schwärzung eingetreten, so daß also die Elektronen hier durch die Bleiröhre zusammengehalten worden waren, während sie von der anderen Schale aus sich frei verbreiten konnten. Ein ähnliches Resultat lieferten zwei Radium-Baryumpräparate, die in schwarzes Papier eingewickelt waren, um die Phosphorescenz unschädlich zu machen. Polonium erwies sich zu schwach. Wurde es der photographischen Platte bis auf 12 mm genähert, so trat in beiden Fällen Schwärzung ein. Durch eine ähnliche Versuchseinrichtung wurde nachgewiesen, daß ein Luftstrom die Elektronen hinweg-

[1]) Physik. Zeitschr. 2, 488—490. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 69, 413—422.

führen kann. Im Gegensatz zum Radium und Actinium zeigte Wasserstoffsuperoxyd keine Schwächung der Einw. seiner Strahlen durch den Luftstrom. *M.*

W. Nernst. Über die Bedeutung elektrischer Methoden und Theorien für die Chemie [1]). — Vf. gibt eine Übersicht über den derzeitigen Stand der Elektronentheorie und speziell über die Anwendung derselben auf elektrochemische und chemische Fragen. Die Ionen sind als stabile Verbb. von Elektron und Atom aufzufassen; dadurch ist es begreiflich, daß sich das Ion vom Atom ebensosehr unterscheidet, wie z. B. das NaCl vom Na und Cl. Die Elemente haben Affinität zum positiven bzw. negativen Elektron, außerdem auch noch polare Attraktion gegeneinander. Durch letztere kommen Verbb. wie H_2, Cl_2, Chlorjod, Schwefelphosphor, Legierungen usw. zustande, während bei der Salzbildung aus Ionen auch noch eine Neutralisation der Elektronen gleichzeitig stattfindet, und infolgedessen unterscheiden sich die Verbb. letzterer Art mehr von ihren Komponenten als diejenigen der zuerst genannten Art. Wahrscheinlich reagieren Atome auch mit Elektronen, ohne daß ein anderes Atom zugegen zu sein braucht, das das Elektron umgekehrten Vorzeichens addiert; das wäre eine Erklärung für Becquerelstrahlen. — Der Vortrag enthält noch sehr viel interessante Einzelheiten, die aber wegen der referierenden Natur des Vortrages hier nicht eingehend wiedergegeben werden können. *H. D.*

Elektrochemie. Leitfähigkeit.

A. Poschettino. Die elektrische Leitfähigkeit der Dämpfe der Untersalpetersäure [2]). — Nach einer Beobachtung von O. Hempel und Le Verrier [3]) hören die Entladungen einer elektrischen Maschine auf, wenn der Raum zwischen den Elektroden mit Untersalpetersäuredämpfen erfüllt ist. Danach müßten diese Dämpfe sehr viel schlechter leiten als Luft. Vf. maß den Elektrizitätsverlust eines geladenen Leiters in Luft und in Untersalpetersäuredämpfen, erhielt aber keinen Unterschied der Entladungsgeschwindigkeit. Die Funkenschlagweite ist in letzteren kleiner als in Luft. Es muß also die Beobachtung von Hempel irgend welche sekundäre Ursachen haben und kann nicht auf eine besondere Eigenschaft der Untersalpetersäure zurückgeführt werden. *H. D.*

E. Riecke. Ist die metallische Leitung verbunden mit einem Transport von Metallionen? [4]). — Diese Frage hat Vf. durch einen Dauerversuch in verneinendem Sinne entschieden. Er spannte einen Al-Cylinder zwischen zwei Cu-Cylinder, alle mit sorgfältig abgeschliffenen Flächen, und ließ während eines Jahres im ganzen fast 1000 Amp.-Stdn. hindurchgehen. Das Gew. der Cylinder blieb aber innerhalb der Genauigkeitsgrenze der Wägung konstant. *H. D.*

R. Ladenburg. Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten einiger Körper der Pyridin- und Piperidinreihe nach Drudes Methode [5]). — Vf.

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 1004—1006; als Buch im Verlage von Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 10, II, 202—207. — [3]) Compt. rend. 62, 58 (1866). — [4]) Physik. Zeitschr. 2, 639. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 815—817.

hat die D. C. von 18 organischen Körpern mit der Drudeschen Methode bestimmt. Die Methode mußte benutzt werden, obgleich sie nur auf 2 Proz. genaue Werte gibt, weil nur kleine Mengen zur Verfügung standen. Wir zählen nur die wichtigsten Ergebnisse auf: Pyridin = 12,56, Picolin = 10,71, Conyrin = 7,36; weitere Körper derselben Reihe zwischen 6,5 und 8,6. Piperidin = 4,33; weitere Körper der Reihe zwischen 2,0 und 3,5. Im übrigen zeigt die Tabelle einen deutlichen Zusammenhang der D. C. mit der Konstitution, insofern als die Substitution von H-Atomen durch andere Radikale die D. C. erniedrigt, und zwar um so mehr, je größer die Anzahl C-Atome des eingeführten Alkyls ist und je mehr H-Atome ersetzt sind, und um so weniger, je größer die Entfernung der Substitution vom N-Atom ist, so daß die unmittelbar am N eingeführten Alkyle die größte Abnahme veranlassen. Innerhalb 1 bis 2 Proz. Fehler hat die Einführung einer CH_3-Gruppe in α-Stellung dieselbe Wirkung, ob schon CH_3 vorhanden ist oder nicht. Die Abnahme durch Einführung von CH_3 verhält sich zu derjenigen von C_2H_5, zu derjenigen von C_3H_7 ebenso, wenn diese Einführung in α-Stellung geschieht, wie zu der in β-Stellung, zu der am N selbst. *H. D.*

Hermann Schlundt. Dielektrizitätskonstanten von Nitrilen [1]. — Viele Nitrile erteilen nach den Versuchen mehrerer Autoren den in ihnen gelösten Salzen eine erhebliche Leitfähigkeit, besitzen also große dissoziierende Kraft. Nach der Nernst-Thomsonschen Regel über die Parallelität zwischen D. C. und dissoziierender Kraft müßten sie eine große D. C. haben. Vf. bestimmte dieselbe deshalb nach der Drudeschen Methode. Für Ä., Chlf., Äthylbenzoat, Salicylaldehyd, Benzonitril und Nitrobenzol wurden dieselben Zahlen gefunden, wie sie Drude angibt. Ferner fand Vf. (D. C. der Luft = 1 gesetzt):

	Temperatur	D. C.
Cyanwasserstoffsäure, HCN	21	95
Acetonitril, CH_3CN	21	36,4
Propionitril, C_2H_5CN	22	26,5
Butyronitril, C_3H_7CN	21	20,3
Isopropylcyanid, $(CH_3)_2CHCN$	24	20,4
n-Valeronitril, C_4H_9CN	21	17,4
Isobutylcyanid, $(CH_3)_2CHCH_2CN$	22	17,95
Capronitril, $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CN$	22	15,5
Benzonitril, C_6H_5CN	21	26,0
Benzylcanid, $C_6H_5CH_2CN$	21	14,9
o-Toluolnitril, $C_6H_4<^{CH_3}_{CN}$	23	18,4
Pyridin, C_5H_5N	21	12,4
Chinolin, C_9H_7N	21	8,8

Die D. C. sind also alle ziemlich groß. Vergleicht man die Nitrile mit den zu derselben Reihe gehörigen Alkoholen und Säuren, so findet man, daß erstere die höchsten, die Säuren die niedrigsten D. C.-Werte haben. Ersatz eines H durch CH_3 macht die D. C. erheblich kleiner. Bei langsamen Schwingungen nähern sich die Alkoholwerte den Nitrilwerten, während letztere von der Schwingungszahl unabhängig sein dürften, da die Nitrile keine anomale Absorption aufweisen. Ein Vergleich der Leitfähigkeit, die obige Lösungsmittel dem $AgNO_3$ erteilen, mit der D. C. [2])

[1]) J. physic. Chemistry 5, 157—169. — [2]) Vgl. das folgende Referat.

zeigt, daß die Nernst-Thomsonsche Regel für die Glieder derselben homologen Reihe gilt, nicht aber immer für sehr verschiedene Stoffe. Im übrigen hat die Natur des gelösten Salzes oft einen bestimmenden Einfluß, indem z. B. das eine Lösungsmittel einem Salze eine viel größere Leitfähigkeit erteilt als ein anderes Lösungsmittel, während es bei einem anderen Salze umgekehrt sein kann. (Übrigens gibt die spez. Leitfähigkeit ja auch nicht ohne weiteres ein Maß für den Dissoziationsgrad.) *H. D.*

Hermann Schlundt. Dielektrizitätskonstanten von reinen Lösungsmitteln [1]). — Die Methode war diejenige von Drude. Die Temperatur war, wo nichts anderes in folgender Tabelle angegeben, nahe bei 20°:

Substanz	D. C.	Substanz	D. C.
Methylamin	< 10,5	Piperidin	< 5,8
Äthylamin	6,17	Tetrachloräthylen	2,46
Isopropylamin	5,45	Amylmercaptan	4,35
n-Butylamin	5,30	Äthylcyanid (60°)	61,2
Isobutylamin	4,43	" (fest)	65,3
Amylamin	4,50	α-Naphtonitril (70°)	16,0
Diäthylamin	3,58	" (fest)	19,7
Dipropylamin	2,90	β-Naphtonitril (70°)	16,9
Diisobutylamin	2,65	" (fest)	4,3
Trimethylamin (4°)	2,95	Mandelsäurenitril	17,82
Anilin	7,2		
o-Toluidin	5,93		
m-Toluidin	5,95	Phosphortrichlorid	3,36
1, 3, 4-Xylidin	4,90	Arsentrichlorid	12,35
Monomethylanilin	5,8	Antimontrichlorid (75°)	33,2
Dimethylanilin	5,07	" (fest)	5,4
Dibenzylamin	3,55	Antimonpentachlorid	3,78
Nitromethan	40,4	Stannichlorid	3,2
Nitroäthan	29,5	Schwefelmonochlorid	4,8
Methylnitrat	23,5	Schwefeldioxyd	12,35
Äthylnitrat	18,3	Schwefeltrioxyd	3,6
Propylnitrat	13,9	Sulfurylchlorid	9,15
Isobutylnitrat	11,7	Thionylchlorid	9,05
Isopropylnitrat	11,5	Phosphoroxychlorid	13,9
Äthylurethan (60°)	13,6	Cyan	2,52
" (fest)	3,18	Brom	3,18
α-Picolin	9,8	Jod (fest)	10,3?

In homologen Reihen nehmen die D. C. mit wachsendem Mol.-Gew. ab. Primäre Amine haben höhere D. C. als sekundäre, diese höhere als tertiäre. Die Cyangruppe erzeugt durch ihren Eintritt ein Steigen der D. C. Eine anomale Absorption erzeugt nur der Eintritt von OH, nicht derjenige von CN, NH_2 oder NO_2. Im allgemeinen gilt die Nernst-Thomsonsche Regel; folgende Ausnahmen sind aber beachtenswert: HCN gibt trotz seiner hohen D. C. als Lösungsmittel keine gut leitenden Lsgg. Amine geben besser leitende Lsgg. als z. B. Chlf. und Ä., haben aber etwa dieselbe D. C. wie diese. Allgemein kann man aber aus der Leitfähigkeit keine Schlüsse auf die Dissoziationskraft des Lösungsmittels ziehen, weil auch die Natur des Gelösten in Frage kommt, ob es z. B. mit dem Lösungsmittel reagiert od. dgl. Nach Obach sollen in homologen Reihen D. C. und Verdampfungswärme proportional sein. Das trifft zwar angenähert, aber auch nur angenähert zu. *H. D.*

---

[1]) J. physic. Chemistry **5**, 503—526.

Arthur A. Noyes. Eine Abänderung der gewöhnlichen Methode zur Bestimmung der Überführungszahlen und Untersuchung des Einflusses der Konzentration auf diese letzteren im Falle einiger dreiioniger Salze [1]). — Vf. sucht durch Überführungsmessungen die Frage zu entscheiden, ob dreiionige Salze in Lsg. komplexe Ionen bilden, z. B. KSO_4' oder $BaNO_3'$ usw. Daß solche Ionen vorhanden sind, ist ziemlich sicher, doch sind sie bisher noch nicht experimentell nachgewiesen worden. Ihr Vorhandensein müßte sich dadurch verraten, daß die Überführungszahlen sich stark mit der Konz. ändern, was ja bei solchen Salzen, die nur auf eine Art dissoziieren können, nicht der Fall ist. Hierfür ist aber eine besonders große Genauigkeit der Überführungsmessung nötig. Vor allen Dingen muß eine Bildung von $H^{\cdot}$ und OH' an den Elektroden vermieden werden. Vf. verhinderte die Bildung dadurch, daß er fortwährend in die Elektrodenräume so viel Säure bzw. Base tropfen ließ, wie OH' bzw. $H^{\cdot}$ entsteht. Er beschreibt ein dazu geeignetes Überführungsrohr. Bei K_2SO_4 beträgt der Unterschied der Überführungszahlen bei fünffacher Verdünnung nur 0,6 Proz., das würde einer Abnahme der KSO_4'-Konz. von 1,2 Proz. entsprechen, während die gesamte Dissoziation zwischen 0,1 und 0,02 n von 64,5 auf 77 Proz., also um 19 Proz. wächst. In einer 0,1 n-Lsg. kann also die KSO_4'-Konz. nicht mehr als wenige Proz. der Gesamtkonz. betragen. Bei $Ba(NO_3)_2$ ist die Änderung noch geringer, dort gibt es also fast nur $Ba^{\cdot\cdot}$- und NO_3'-Ionen. Bei $BaCl_2$ ist der Unterschied sehr groß, aber im entgegengesetzten Sinne, d. h. die Überführungszahl sinkt mit der Verdünnung, woraus zu schließen ist, daß sich Moll. an die Ionen addieren, daß also $BaCl_3'$-Ionen vorhanden sind, die bei größerer Verdünnung zerfallen. Vf. berechnet aus seinen Messungen die Beweglichkeiten von SO_4''- und $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen auf verschiedenen Wegen unter Benutzung der Überführungszahlen für $K_2SO_4 = 0,4962$ und für $Ba(NO_3)_2 = 0,4559$. Die auf verschiedene Weisen berechneten *Beweglichkeiten* stimmen aber nicht gut überein, und Vf. empfiehlt, provisorisch die Zahlen $SO_4'' = 68,3$ und $Ba^{\cdot\cdot} = 54,4$ anzunehmen. *H. D.*

B. D. Steele. Eine neue Methode zur Messung von Ionengeschwindigkeiten in wässerigen Lösungen [2]). — Die Methode des Vfs. beruht wie frühere, dem gleichen Zwecke dienende auf der Beobachtung der langsamen Bewegung der Grenzen der zu untersuchenden Salzlsg. gegen zwei „Indikatorlsgg." während des Stromdurchgangs. Vf. benötigt als Indikatorlsgg. keine gefärbten Salze, es genügt eine geringe Verschiedenheit der D. und des Brechungsvermögens, um im durchfallenden Lichte eine scharfe Grenze zu erzielen. Das zu untersuchende Salz wird in rein wäss. Lsg. angewandt, die Indikatoren, die die Lsg. von beiden Seiten abschließen, in Gelatine. Beim Stromdurchgang bewegen sich die Grenzen aus der Gelatine heraus in die Salzlsg. Das Verhältnis der Geschwindigkeiten der beiden Grenzen gibt unmittelbar das Verhältnis der Beweglichkeiten von Anion und Kation u/v, woraus die *Überführungszahl* $u/u+v$ berechnet wird. Die Indikatorionen müssen langsamer wandern als die zu prüfenden, damit die Grenzen scharf bleiben, andererseits darf der Widerstand der Indikatorlsgg. nicht viel größer sein als der

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **36**, 60—83; Amer. Chem. Soc. J. **23**, 37—57. — [2]) Chem. Soc. J. **79**, 414—429; Lond. R. Soc. Proc. **68**, 358—360.

der mittleren Lsg., damit nicht durch Erwärmung Vermischung eintritt. Die vom Vf. mitgeteilten Resultate stimmen befriedigend mit anderweitigen Bestimmungen der Überführungszahlen überein. Zur Ermittelung der Ionenbeweglichkeiten selbst ist noch die Kenntnis des Potentialabfalls innerhalb der Lsg. notwendig, den Vf. aus den bisherigen Versuchen nur annähernd berechnet. *A.*

R. Abegg. Eine neue Methode zur Bestimmung von Ionenbeweglichkeiten (nach Versuchen von B. L. Steele[1]). — Die Methode ist derjenigen von Masson nachgebildet, vermeidet aber die Anwendung von Gelatine und ist nicht an farbige Elektrolyte gebunden. Schichtet man zwei Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion, z. B. KCl und LiCl, hintereinander und schickt Strom hindurch, so wandert die Grenze zwischen beiden zur Kathode. Die Grenze bleibt scharf, wenn das hinterher wandernde Ion, in diesem Falle das $Li^{\cdot}$-Ion, langsamer wandert als das voraus wandernde. Haben beide Lsgg. verschiedene optische Dichte, so läßt sich die Grenzfläche beobachten. Dasselbe gilt für die andere Seite der KCl-Lsg., wenn sich dort die Lsg. eines $K^{\cdot}$-Salzes mit langsamerem Anion befindet, z. B. CH_3COOK. In einer Kombination der Form $CH_3COOK/KCl/LiCl$ wandern sich also die beiden Grenzflächen entgegen, und zwar mit Geschwindigkeiten, die sich wie die Beweglichkeiten der Ionen $K^{\cdot}$ und Cl' verhalten. Natürlich ist es nötig, daß sich durch Hydrolyse oder Elektrodenvorgänge keine schneller wandernden Ionen, z. B. $H^{\cdot}$ und OH', bilden. Vf. gelatiniert die beiden Endlsgg., während Masson zwecks Erleichterung der Überschichtung die mittlere Lsg. gelatiniert hatte, d. h. die Beweglichkeit in Gelatinelsg. bestimmte, die nicht dieselbe zu sein braucht als in W. Vf. nennt die Endlsgg. „Indikatorsalz". So ist $CdCl_2$ als Indikatorsalz für $MgCl_2$ zu brauchen, aber nicht praktisch für KCl, denn um Konvexion zu vermeiden, wählt man am besten ein Indikatorsalz, dessen Leitfähigkeit nicht allzusehr verschieden von demjenigen des zu untersuchenden ist. Die Übereinstimmung der einzelnen Messungen ist recht gut. Folgendes sind die gewonnenen Überführungszahlen:

Norm.	KCl	NaCl	KBr	NaBr
2,0	0,489	0,590	0,468	—
1,0	0,488	0,592	0,473	—
0,5	0,490	0,597	0,478	0,595

Diese Zahlen wurden benutzt, um die absoluten Geschwindigkeiten der Ionen zu berechnen. Ein Vergleich mit den aus Leitfähigkeitsmessungen berechenbaren Ionenbeweglichkeiten beweist, daß die Geschwindigkeit der Grenzschicht dieselbe ist wie die der schnelleren Ionen, daß aber die Beweglichkeiten mit Konz. und Elektrolyt varriieren. *H. D.*

B. L. Steele. Ein Modell zur Demonstration von Ionenbeweglichkeits- und Überführungsmessungen[2]). — Vf. hat ein mechanisches, bewegliches Modell konstruiert, welches die Vorgänge an der Grenzfläche zweier Elektrolyte, wie sie in der im vorletzten Referat erwähnten

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 618—624; vgl. das vorstehende Referat. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 729—731.

Methode zur Bestimmung der Ionenbeweglichkeit dienen, darstellt und zugleich zur Demonstration der Überführungszahlen gebraucht werden kann. Das hübsch ausgedachte Modell läßt sich nicht kurz beschreiben. *H. D.*

R. Abegg und B. L. Steele. Apparat zur Demonstration und Bestimmung von Ionenbeweglichkeiten [1]). — Vff. haben den im vorigen Referat erwähnten App. so ausgearbeitet, daß er gleichzeitig zur Demonstration und zur Bestimmung dienen kann. Der App. ist vom Mechaniker Kerker in Breslau zu beziehen. *H. D.*

William T. Mather. Neuer Apparat zur Messung der relativen Ionengeschwindigkeiten nebst einigen Messungsresultaten an Silberionen [2]). — Vf. beschreibt einen schon 1897 konstruierten App., der hauptsächlich die Vermischung der beiden Lsgg. im Anoden- und Kathodenraum verhindern soll. Der App. ist aber durch neuere Konstruktionen überholt. Erwähnenswert ist sein Thermostat; es ist ein doppelwandiger Kupferkessel, zwischen dessen Wandungen sich die Fl. befindet, deren Ausdehnung die Heizflamme reguliert. — Die erhaltenen *Überführungszahlen n* sind für $AgNO_3$ in absolutem A. bei 20° und Konz. = 0,1 *n* = 0,594, in 49,7 %igem A. 0,5323, für $AgCH_3COO$ in W. bei 30° und 0,025 n-Lsg. 0,38. Für $AgNO_3$ in W. erhielt Vf. für *n* und die Geschwindigkeiten der Ionen in cm/sec:

Temperatur =	0°	18°	25°	30°	45°
n bei Konz. = 0,1	0,541	0,529	0,524	0,531	0,530
„ „ „ = 0,025	0,538	—	0,523	—	0,525
Geschwind. des $Ag^{\cdot}$ bei 0,1 . .	0,000 324	0,000455	0,000525	0,000548	0,000753
„ „ „ „ 0,025 .	0,000 373	0,000505	0,000584	—	0,000848
„ „ NO_3' bei 0,1 .	0,000 382	0,000522	0,000597	0,000621	0,000842
„ „ „ „ 0,025	0,000 434	0,000574	0,000659	—	0,000934

H. D.

Hans Jahn. Über die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in verdünnten Lösungen [3]). — Vf. hat im Verein mit mehreren Mitarbeitern die Überführungszahlen einer Anzahl von Elektrolyten in verd. Lsgg. festgestellt. Nach eingehender Beschreibung der benutzten Apparatur, der Versuchsanordnung, Analysenmethoden usw. werden die Versuchsergebnisse mitgeteilt. In den meisten Fällen waren die Werte der Überführungszahlen von der Konz. unabhängig. In der nachfolgenden Tabelle sind die von der Konz. unabhängigen Grenzwerte der Überführungszahlen des Kations zusammengestellt:

Salzsäure	0,826	Baryumchlorid	0,447
Salpetersäure	0,830	Cadmiumchlorid	0,432; 0,428
Kaliumchlorid	0,497	Cadmiumbromid	0,432; 0,428
Kaliumbromid	0,496	Cadmiumjodid	0,443
Natriumchlorid	0,396	Silbernitrat	0,471
Natriumbromid	0,396; 0,394	Kupfersulfat	0,375
Lithiumchlorid	0,330		

E. S.

Hans Jahn. Berichtigung [4]). — Da es an einem einwandfreien Mittel zur Bestimmung der Ionenkonz. fehlt, so ist eine strenge experi-

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **7**, 1011—1012. — [2]) Amer. Chem. J. **26**, 473—491. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **37**, 673—712; **38**, 127. — [4]) Daselbst **38**, 125—126.

mentelle Prüfung der Ionentheorie für stark dissoziierte Elektrolyte zurzeit nicht durchführbar. Der Ausdruck $\alpha = \mu / \mu_\infty$ wird unbrauchbar, nicht obgleich, sondern gerade weil die mit seiner Hilfe berechneten Ionenkonzz. sehr angenähert mit den unter Benutzung der einfachen Gasgesetze berechneten übereinstimmen. Obgleich Vf. die von ihm abgeleitete neue Gleichung der Dissoziationsisotherme aufrecht erhält, muß der experimentelle Beweis seiner Theorie auf Grund des von ihm benutzten Zahlenmaterials als mißlungen bezeichnet werden. *E. S.*

Robert Pauli. Über die Entfernung der dissoziierten Ionen[1]). — Vf. berechnet aus der Verdünnungswärme eines Elektrolyten die Arbeit, welche bei der Entfernung der Atome infolge der Dissoziation geleistet oder gewonnen wird. In einigen Fällen ergibt sich, daß die Atome des Mol. bei der elektrolytischen Dissoziation einander näher rücken als zuvor. Diesen Umstand führt Vf. als Argument gegen die Dissoziationstheorie an. *E. S.*

Karl Drucker. Die Dissoziationsverhältnisse ternärer Elektrolyte[2]). — Vf. faßt seine Ergebnisse folgendermaßen zusammen: 1. Für polyvalente Elektrolyte des Typus A_2B lassen sich unter Berücksichtigung der Komplexbildung Gleichungen ableiten, an denen man, unter Voraussetzung der Gesetze verd. Lsgg., bei Kenntnis der Ionen $A^{\cdot}$ und B'', sowie der osmotischen Gesamtkonzz. die Dissoziationsisothermen prüfen kann. 2. Bei Abwesenheit von Komplexen ergibt sich die Konz. des Ions $A^{\cdot}$ direkt als Differenz der analytischen und der osmotischen Gesamtkonz. 3. H_2SO_4 enthält von $^1/_5$ mol. Lsg. ab praktisch kein HSO_4'. *E. S.*

Harry C. Jones und James M. Douglas. Die Dissoziation gewisser Säuren, Basen und Salze bei verschiedenen Temperaturen[3]). — Vff. untersuchten den Einfluß der Temperatur auf die Dissoziation folgender Elektrolyte: HCl, HNO_3, H_2SO_4, KOH, KCl, KBr, KJ, KNO_3, $NaNO_3$, NH_4NO_3, K_2SO_4 und $KMnO_4$. Das Temperaturintervall erstreckte sich von 0 bis 35°. Es ergab sich, daß der Temperaturkoëffizient der Leitfähigkeit für Säuren, Basen und Salze mit steigendem Vol. wächst. Bei den Salzen nimmt der Temperaturkoëffizient mit der Temperatur zu, während bei den Säuren und Basen die Änderung so gering ist, daß ein Einfluß der Temperatur nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Das wichtigste Ergebnis der Untersuchung ist der Befund, daß der Betrag der Dissoziation durch die Temperatur nicht in nennenswerter Weise beeinflußt wird, und dieses Ergebnis bestätigt die schon früher aus Gefrierpunktsmessungen gezogenen Schlüsse. Der Temperaturkoëffizient der Leitfähigkeit hingegen ist sehr groß, und zwar positiv. Da nun die Leitfähigkeit von der Anzahl der vorhandenen Ionen und der Geschwindigkeit, mit welcher sie sich in der Lsg. bewegen, herrührt, so muß die größere Leitfähigkeit bei Temperatursteigerung entweder auf einer Vermehrung der vorhandenen Ionen oder ihrer Geschwindigkeit beruhen. Die erstere Annahme ist, wie die Vff. gezeigt haben, unrichtig; der Temperatureinfluß besteht daher in einer Vergrößerung der Ionenbeweglichkeit. *E. S.*

---

[1]) Elektrochem. Zeitschr. **8**, 73—74; Ref. Chem. Centr. **72**, II, 455. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **38**, 602—608. — [3]) Amer. Chem. J. **26**, 428—453.

K. Winkelblech. Über amphotere Elektrolyte und innere Salze[1]). — Zur näheren Einsicht in das Wesen der amphoteren Elektrolyte wurde für eine Reihe von *Amidosäuren* der Grad ihrer Salzbildung mit NaOH und HCl in W. oder die Hydrolyse ihrer Salze bestimmt, und zwar teils mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen, teils nach der Methode der Esterspaltung durch freie H- oder OH-Ionen. Bei den stärksten Säuren konnte die Säurefunktion auch durch Leitfähigkeitsmessungen der freien Säuren gemessen werden. In der folgenden Übersicht bedeuten K_b und K_s die *Dissoziationskonstanten* für basische oder saure Funktion.

	K_s	K_b
Amidosulfonsäure	$1{,}0 \cdot 10^{-1}$	—
Sulfanilsäure	$6{,}2 \cdot 10^{-4}$	—
Hippursäure	$2{,}2 \cdot 10^{-4}$	—
Asparaginsäure	$6{,}9 \cdot 10^{-5}$	$1{,}3 \cdot 10^{-12}$
m-Amidobenzoësäure	$9{,}6 \cdot 10^{-6}$	$1{,}9 \cdot 10^{-11}$
p-Amidobenzoësäure	$9{,}3 \cdot 10^{-6}$	$3{,}6 \cdot 10^{-12}$
o-Amidobenzoësäure	$8{,}2 \cdot 10^{-6}$	$2{,}0 \cdot 10^{-12}$
Asparagin	$\left\{ \begin{matrix} 2{,}4 \\ 0{,}5 \end{matrix} \right\} \cdot 10^{-8}$	$1{,}8 \cdot 10^{-12}$
Taurin	$1{,}6 \cdot 10^{-9}$	—
Alanin	$9{,}0 \cdot 10^{-10}$	$3{,}8 \cdot 10^{-12}$
Glycocoll	$3{,}4 \cdot 10^{-10}$	$2{,}9 \cdot 10^{-12}$
Leucin	$3{,}1 \cdot 10^{-10}$	$2{,}7 \cdot 10^{-12}$
Sarkosin	$1{,}3 \cdot 10^{-10}$	$1{,}8 \cdot 10^{-12}$
Betaïn	—	$7{,}6 \cdot 10^{-13}$

Die Säure des *Methylorange* ist sicher weit stärker als CO_2. Die *Blausäure*, die ihrer Stärke nach zwischen Asparagin und Alanin steht, läßt keine basische Funktion erkennen. In der wäss. Lsg. der Amidosäuren wird man nur zum kleinsten Teile „innere Salze" oder Anhydride annehmen können; der Hauptsache nach werden hydrolysierte Moll. undissoziiert vorhanden sein. *A.*

Charles F. Lindsay. Leitfähigkeit von Lösungen von Doppelsalzen, verglichen mit derjenigen von Mischungen der Komponenten[2]). — Es handelt sich hier um eine sehr merkwürdige Beobachtung. Man sollte meinen, daß ein Elektrolyt, hergestellt durch Auflösung eines Doppelsalzes, genau die gleiche Leitfähigkeit hat, wie wenn er durch Auflösen der beiden Konstituenten hergestellt wird. Das ist nun nicht der Fall. So hat z. B. das Doppelsalz $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2$ in einer $^1/_2$ n-Lsg. die Äquivalentleitfähigkeit 159,7, während eine Lsg. von $(NH_4)_2SO_4 + MgSO_4$ von genau gleichem Gehalt die Leitfähigkeit 164,6 hat. So ist es auch bei anderen Doppelsalzen. Der Unterschied wird mit wachsender Verdünnung kleiner und scheint bei sehr kleiner Verdünnung zu verschwinden. Um sicher zu gehen, bestimmte Vf. die Leitfähigkeit einer gemischten Lsg. von $K_2SO_4 + NiSO_4$ bei der Verdünnung von 20 l/Mol, verdampfte zur Trockne, löste wieder auf, bestimmte die Leitfähigkeit wieder und verglich sie mit derjenigen des gelösten Doppelsalzes. Er erhielt:

Leitfähigkeit der Mischung vor dem Eindampfen	276,02
„ „ „ nach dem Eindampfen	274,59
„ des Doppelsalzes	273,31

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **36**, 546—595. — [2]) Amer. Chem. J. **25**, 62—69.

Die Leitfähigkeit nach dem Eindampfen liegt also in der Mitte, und in der eingedampften Mischung konnte man auch mit bloßem Auge erkennen, daß Doppelsalz neben den Einzelsalzen vorhanden war. Es wäre interessant zu untersuchen, ob die Leitfähigkeit der Mischung sich mit der Zeit ändert und derjenigen des Doppelsalzes gleich wird. *H. D.*

H. C. Jones und B. P. Caldwell. Beitrag zum Studium wässeriger Lösungen von Doppelsalzen[1]. — Vff. haben die Beobachtungen von Lindsay (vgl. voriges Referat) vollkommen bestätigt gefunden. Bei *Magnesiumammoniumsulfat* fand sich ein Unterschied von etwa 2 Proz. Ähnlich verhält sich das Doppelsalz $(NH_4)_2Cd(SO_4)_2$. Vff. haben eine große Reihe von *Leitfähigkeitsmessungen* derart gemacht und haben die Leitfähigkeit der Doppelsalze mit der Summe der Leitfähigkeit ihrer Komponenten verglichen. Allerdings ist die Zurückdrängung der Dissoziation infolge der Mischung der Salze mit einem gleichen Ion zu berücksichtigen, die aber bei weitem nicht so groß sein kann wie die beobachteten Differenzen. Die Differenzen verschwinden mit wachsender Verdünnung mehr und mehr. Gemessen wurden bei 25° die Leitfähigkeiten von CdJ_2, KJ, K_2CdJ_4, $SrCdJ_4$, SrJ_2, $Hg(CN)_2$, KCN, $K_2Hg(CN)_4$, $Pr(NO_3)_3$, NH_4NO_3, $(NH_4)_2Pr(NO_3)_5$, $Nd(NO_3)_3$, $(NH_4)_2Nd(NO_3)_5$, $MgSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2$, $CuSO_4$, $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2$, $FeSO_4$, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$, $CdSO_4$, $(NH_4)_2Cd(SO_4)_2$, $NiSO_4$, $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2$, K_2SO_4, $K_2Ni(SO_4)_2$. *Kryoskopische* Messungen gaben dieselben Resultate wie die Leitfähigkeitsmessungen. Überführungsmessungen werden angekündigt. *H. D.*

Y. Osaka. Beziehung zwischen der Dissoziationskonstante und dem Dissoziationsgrade eines Elektrolyts in Gegenwart anderer Elektrolyte[2]. — Für das Verhältnis zwischen der Dissoziationskonstante und dem Dissoziationsgrad eines Elektrolyten bei Ggw. anderer Elektrolyte leitet Vf. die Formel $d = K\frac{1-d}{T}$ ab, in welcher d den Dissoziationsgrad des Elektrolyten, K dessen Dissoziationskonstante und T die totale Konz. von allen Anionen oder Kationen in der Lsg. ist. Aus dieser Gleichung folgt durch Umformung $d = \frac{K}{K+T}$. Elektrolyte, deren Dissoziationskonstanten gleich sind, sind also in einer gemeinsamen Lsg. bis zu einem gleichen Grade dissoziiert. — Bei sehr starken Elektrolyten ist $d = 1$; bei sehr schwachen Elektrolyten kann man setzen $d = K/T$. Aus dieser letzteren, schon von Arrhenius[3]) abgeleiteten Beziehung ergibt sich, daß der Dissoziationsgrad eines sehr schwachen Elektrolyten gleich ist seiner Dissoziationskonstante, dividiert durch die Totalkonz. aller Anionen oder Kationen in der Lsg. *E. S.*

C. J. Martin und O. Masson. Einfluß von Rohrzucker auf die Leitfähigkeit von Lösungen von KCl, HCl und KOH; Nachweis von Salzbildung im letzteren Falle[4]. — Vf. haben gefunden, daß die Leitfähigkeit von KCl- und HCl-Lsgg. durch Zusatz von Zucker nur um so viel beeinflußt wird, als die Rohrzuckerlsgg. eine größere innere Reibung

[1]) Amer. Chem. J. 21, 349—390. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 36, 539—542. — [3]) Daselbst 13, 408; JB. f. 1894, S. 282. — [4]) Chem. Soc. J. 79, 707—714; Lond. R. Soc. Proc. 17, 91.

haben als W. KOH-Lsgg. dagegen werden durch Rohrzucker sehr beeinflußt, woraus zu schließen ist, daß der Zucker auch als Säure wirken kann nach der Formel $C_{12}H_{21}O_{11}H + KOH = C_{12}H_{21}O_{11}K + H_2O$. Das Kaliumsaccharat ist natürlich weitgehend hydrolytisch gespalten, d. h. obige Neutralisationsrk. geht nur bis zu einem kleinen Grade vor sich. Der Rest des Saccharats wird aber in verd. Lsg. ziemlich weitgehend elektrolytisch dissoziiert sein. *H. D.*

C. Hensgen. Zur Dissoziation der Elektrolyte. Die chemische Dissoziation des Kupfersulfats unter dem Einfluß von Wasser und Temperatur [1]). — Bei der Analyse verschiedener Neutralsalzlsgg. hat Vf. Abweichungen in der Zus. der Lsgg. im Vergleich zu der Zus. der festen Salze gefunden. Für das Kupfersulfat gibt Vf. die ausführlichen Analysendaten an. Der Gehalt von gesättigten Kupfersulfatlsgg. an CuO und SO_3 ist verschieden mit der Herstellungsweise der Lsgg. Die Methode der Sättigung, bei welcher zur Verhütung von Übersättigung eben bis zum Verschwinden der letzten Teilchen festen Salzes gelöst wird, gibt einen anderen Gehalt als die über großen Mengen festen Neutralsalzes bei derselben Temperatur gesättigten Lsgg., und wiederum andere Gehalte ergeben sich in der heiß über festem Salze gesättigten und abgekühlten Lsg. und in einer nach der heiß hergestellten Sättigung filtrierten und nach dem Auskristallisieren erhaltenen Lsg. Weiterhin ist die Zus. abhängig von der Menge des Lösungswassers und der Temperatur. Die Berücksichtigung dieser „chemischen" Dissoziation, welche Vf. für eine allgemeine Eigenschaft der Neutralsalzlsgg. hält, ist bei physikalisch-chemischen Messungen, z. B. Leitfähigkeitsbestimmungen, von großer Wichtigkeit. Die chemische Dissoziation gibt auch für die Azidität oder Alkalität der Salzlsgg. eine bessere Erklärung als die Hydrolyse. *E. S.*

M. Centnerszwer. Über lösende und dissoziierende Eigenschaften des flüssigen Cyans und des flüssigen Cyanwasserstoffs [2]). — Es wurden 54 Stoffe auf ihre Löslichkeit in flüssigem Cyan untersucht, von denen sich jedoch die meisten als unl. erwiesen. Aus dem geringen Lösungsvermögen und der minimalen Leitfähigkeit des flüssigen Cyans war zu schließen, daß dem Cyan auch kein Dissoziationsvermögen zukommt. Dieser Schluß wurde durch Leitfähigkeitsmessungen an einer großen Reihe von Salzen bestätigt; in keinem Falle war irgend eine meßbare Zunahme der Leitfähigkeit des Lösungsmittels zu konstatieren. Nach der Hypothese von Dutoit und Aston [3]), nach welcher das Ionisierungsvermögen nur den assoziierten Stoffen zukommt, kann das flüssige Cyan nicht die polymere Formel $(CN)_2$ besitzen; es muß ihm vielmehr eine einfache Formel CN oder eine andere Konstitution zukommen, wofür auch andere Tatsachen, wie der niedrige Sdp., zu sprechen scheinen. Im Gegensatz zum Cyan kommt dem flüssigen Cyanwasserstoff ein außerordentliches Dissoziationsvermögen zu, die Lsgg. der untersuchten Salze in HCN zeigten eine etwa viermal so große Leitfähigkeit als die wäss. Lsgg. derselben Salze unter gleichen Bedingungen. Mit der Verdünnung nimmt die Leitfähigkeit nur wenig zu, was auf eine weitgehende Dissoziation schon in konz. Lsgg. deutet. Da auch die D. C. größer ist als

[1]) J. pr. Chem. [2] **63**, 554—562. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **39**, 217—224. — [3]) Compt. rend. **125**, 240; JB. f. 1897, S. 267.

die des W., so liefert die flüssige Cyanwasserstoffsäure eine neue Bestätigung der Thomson-Nernstschen Regel von dem Parallelismus des Dissoziationsvermögens mit der D. C. *E. S.*

Allerton S. Cushman. Mitteilung über einige modifizierte Formen physiko-chemischer Meßapparate. Eine bequeme Anordnung der Kohlrausch-Ostwaldschen Leitfähigkeitszelle [1]). — Da Vf. in der Anordnung der Elektroden der Kohlrausch-Ostwaldschen Leitfähigkeitszelle Schwierigkeiten fand, wurden dieselben derart angebracht, daß die Glasröhren, in welche die Elektroden eingeschmolzen sind, die Bohrungen in einem starken Ebonitdeckel genau ausfüllen. Die Messingstellschrauben sind mit Ebonitspitzen versehen und seitlich in den Ebonitdeckel eingeführt, um jede Verunreinigung des Elektrolyten zu verhindern. Die Elektroden bestehen aus 1 mm starkem Pt und sind ganz unbeweglich in den Glasröhren befestigt. *B.*

Elektrochemie. Elektromotorische Kräfte.

Osk. Knoblauch. Versuche über die Berührungselektrizität [2]). — Vf. bestimmte den Sinn der Berührungselektrizität dadurch, daß er auf Platten von Pt, S, Glas und Paraffin die zu untersuchende Substanz in kristallinischer oder Pulverform streute, den Staub abblies und den Sinn der auf der Platte zurückbleibenden Elektrizität bestimmte. Im ganzen wurden 75 Stoffe gegen die oben genannten Platten untersucht. Die Resultate sind: Pt und Paraffin laden sich bei der Berührung mit anderen Stoffen und darauf folgender Trennung im allgemeinen positiv, wenn die letzteren saure Eigenschaften besitzen, dagegen negativ, wenn sie alkalisch sind. Sind die Körper neutral, so kommen positive und negative Ladungen gleich häufig vor. S lädt sich bei Berührung mit anderen Stoffen im allgemeinen negativ, nur gegen einige Säuren positiv, Glas im allgemeinen positiv, nur gegen einige Basen negativ. Merkwürdig ist die Tatsache, daß eine Anzahl organischer Farbstoffe, und zwar nicht nur Basen, sondern auch Salze, allen vier Platten starke negative Ladung erteilen. Die Erscheinungen vertragen sich mit dem von Coehn [3]) ausgesprochenen Grundgedanken, daß die an der Berührungsstelle der beiden Stoffe vorhandene Gas- oder Wasserschicht Ionen enthält, wobei der spez. Teilungskoëffizient für jedes Ion in den beiden Medien ein anderer ist, wodurch die Scheidung der Ionen und gleichzeitig der Elektrizität erfolgt. Die Löslichkeit der Ionen in den verschiedenen Medien steht nach Nernst in engstem Zusammenhange mit der D. C. Vf. hält mit Recht folgende Erklärung für die einfachste. Alle Stoffe haben eine gewisse Löslichkeit, und das von der adhärierenden Wasserschicht gelöste Salz wandert als Ionen in die Wasserschicht des anderen Stoffes. Dabei wandern die beweglicheren Ionen etwas voraus, und die die Ionen entsendende Platte bleibt mit einer Ladung zurück, die derjenigen des voraus wandernden Ions entgegengesetzt ist. Man sieht, es ist die Anwendung der bekannten Erklärung von Nernst

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 23, 482. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 39, 225—244. — [3]) Wied. Ann. 66, 1193.

für die Entstehung von Potentialdifferenzen zwischen zwei Lsgg. Wenn das Pulver abgeschüttelt wird, so behält die Platte ihre Ladung. Entsendet die Platte z. B. Säuren, so bleibt sie nach Abschütteln des Pulvers negativ geladen zurück, weil die sehr schnell wandernden $H^{\cdot}$-Ionen positive Ladung in die dem Pulver adhärierende Schicht mitgenommen haben. Sendet sie Basen aus, so bleibt sie wegen der großen Wanderungsgeschwindigkeit der OH'-Ionen positiv geladen zurück. Entsendet auch das Pulver Salze, so treten auch hier die analogen Erscheinungen ein. Die beiden Vorgänge können sich nun unterstützen, wenn von dem einen Teil Base, von dem anderen Säure geliefert wird, oder sie können sich schwächen, wenn von beiden Base oder Säure geliefert wird usw. Um den Zusammenhang mit der D. C. zu erklären, müßte man annehmen, daß Stoffe mit höherer D. C. eine größere (positivere) elektrolytische Lösungstension haben, oder was gleichbedeutend ist, daß sie auf andere Stoffe eine stärkere reduzierende Wirkung auszuüben vermögen. Wenn zwei Metalle sich berühren, so kommt es darauf an, welches von beiden am schnellsten oxydiert wird, d. h. an welchem sich am schnellsten OH'-Ionen bilden. Dieses wird sich wegen des Fortwanderns der OH'-Ionen positiv gegen das andere laden. Übrigens ist die Entsendung von Säuren oder Basen bei einigen für unl. geltenden Stoffen durch Emich[1]) nachgewiesen worden; das mit S in Berührung befindliche W. wird sauer, Kalkspat und Kaliglimmer machen es deutlich alkalisch. *H. D.*

Antoine Abt. Thermoelektromotorische Kräfte bei 100° Temperaturdifferenz zwischen einigen Oxyden und Sulfiden der Metalle, in Verbindung miteinander oder mit den reinen Metallen[2]). — Vgl. den vorigen Jahresbericht[3]). *H. D.*

Svante Arrhenius. Zur Berechnungsweise des Dissoziationsgrades starker Elektrolyte[4]). — Aus der Tatsache, daß die starken Elektrolyte dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz nicht folgen, ist vielfach geschlossen worden, daß der aus Leitfähigkeitsmessungen berechnete Dissoziationsgrad nicht den wirklichen Wert ergibt. Jahn[5]) hat versucht, aus der EMK von Konzentrationsketten den wahren Dissoziationsgrad zu ermitteln. Vf. bezweifelt die allgemeine Gültigkeit der von Jahn seinen Berechnungen zugrunde gelegten modifizierten Nernstschen Formel der EMK von Konzentrationselementen, weil bei der Ableitung derselben angenommen worden ist, daß die Ionen, welche von dem elektrischen Strome aus einer Lsg. in eine andere hinüber transportiert werden, auch als solche bestehen bleiben, was nur für sehr stark verd. Lsgg. zutreffen kann. Die Formel bedarf daher einer Korrektur. Die nach der vom Vf. abgeleiteten Formel unter Benutzung des aus Leitfähigkeitsmessungen ermittelten Dissoziationsgrades berechneten Werte der EMK der von Jahn gemessenen Konzentrationsketten zeigen nur geringe Abweichungen von den Messungsergebnissen. Die Jahnschen Versuche erscheinen daher als eine neue Stütze für die alte Berechnungsweise des Dissoziationsgrades. — Schließlich bedauert

[1]) Monatsh. Chem. 22, 670. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 22, 145. — [3]) Ann. Phys. 2, 266; JB. f. 1900, S. 91. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 36, 28—40. — [5]) Vgl. JB. f. 1900, S. 81 f.

Vf., daß bei der theoretischen Behandlungsweise hierher gehöriger Fragen die physikalischen und chemischen Grundlagen der thermodynamischen Ableitungen vielfach zu wenig berücksichtigt werden. *E. S.*

F. Krüger. Elektromotorische Kraft und osmotischer Druck[1]). — Gegenüber den Berechnungen Lehfeldts[2]) weist Vf. darauf hin, daß die Gleichung von Lehfeldt in die Formel von Nernst übergeht, wenn man das Massenwirkungsgesetz für die Dissoziationsrk. binärer Elektrolyte als gültig einführt. Diese Einführung wird auch bei der Formel von Lehfeldt nötig, da sie sich ohne dieselbe nicht integrieren läßt. Übrigens ist auch in den Ableitungen von Lehfeldt die Dissoziationsisotherme implicite enthalten. Auch gegen die Berechnungen Lehfeldts über die *Lösungstension des Zn* sind Einwände zu erheben. Lehfeldt hat statt des Log. von Lösungsdruck und osmotischem Druck die Drucke selbst in Rechnung gesetzt. Wenn man die Rechnung richtig durchführt, so kommt man zu etwa 10^9 mal so kleinen Zahlen als Lehfeldt. *H. D.*

Hans Jahn. Über die Nernstsche Formel zur Berechnung der elektromotorischen Kraft von Konzentrationsketten. Eine Erwiderung an Herrn Arrhenius[3]). —Vf. wendet sich gegen die Arbeit von Arrhenius (vgl. die vorige Seite), besonders gegen die von ihm der Nernstschen Formel zugefügte Korrektion, die Arrhenius damit begründet hatte, daß die Salze, die von einer Lsg. in die andere übergehen, infolge der verschiedenen Konz. einen anderen Dissoziationsgrad annehmen. Solche Korrektion ist unrichtig, weil mit dem Übergange von Ionen in undissoziierte Moll. keine Energieänderungen verbunden sind. Vf. zeigt, daß man aus der Formel von Arrhenius zu der bekannten Nernstschen Formel gelangt, wenn man das Massenwirkungsgesetz als gültig voraussetzt; desgleichen ergibt sich die Nernstsche Formel aus der Helmholtzschen. — Das Massenwirkungsgesetz dürfte auch für die Dissoziationsrkk. sicher gültig sein; die scheinbare Ungültigkeit rührt daher, daß die aus den Leitfähigkeitsmessungen berechneten Dissoziationsgrade wahrscheinlich falsch sind. — Dem Vf. war vorgeworfen worden, daß er bei seinen Rechnungen den osmotischen Druck beiseite geschoben habe; er betont, daß es für das Resultat vollkommen gleichgültig ist, ob man die Rechnung mit Hilfe des osmotischen Druckes oder des thermodynamischen Potentials durchführt. *H. D.*

Henry J. S. Sand. Thermodynamische Bemerkungen im Anschluß an die Arbeit des Herrn R. A. Lehfeldt: „Elektromotorische Kraft“ usw. und die Arbeit des Herrn Hans Jahn: „Über den Dissoziationsgrad“ usw.[4]). — Vf. wendet sich gegen Arrhenius[5]) und Lehfeldt[6]). Man kann mit der reinen Thermodynamik ohne Zuhilfenahme von Hilfshypothesen niemals zu einem Einblick in den Mechanismus eines Vorganges gelangen, und andererseits muß eine konsequent durchgeführte Hypothese, wenn sie brauchbar sein soll, stets zu denselben Gleichungen für die Energie führen, wie die reine Thermodynamik. Das ist nun bei

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 36, 87—90. — [2]) Daselbst 32, 360; 35, 257; JB. f. 1900, S. 94. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 36, 453—460. — [4]) Daselbst, S. 499—507. — [5]) Daselbst, S. 38; vgl. die vorangehenden Referate. — [6]) Zeitschr. physik. Chem. 32, 360; JB. f. 1900, S. 94.

der Nernstschen Theorie der Stromerzeugung der Fall, wie Vf. eingehend durch Rechnungen zeigt. Ferner zeigt er, daß die Lehfeldtschen Formeln ebenfalls zu der Nernstschen Energiegleichung führen, wenn man die Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes für Elektrolyte voraussetzt. — Jahn hat aus Überführungsmessungen und Messungen der EMK von Konzentrationsketten Zahlen für die Ionenkonzz. in Lsgg. berechnet und geprüft, ob dieselben in Übereinstimmung mit dem Verdünnungsgesetz sind. Nach Ansicht des Vfs. kann man aber aus den Messungen nur Schlüsse über den gesamten osmotischen Druck der Lsgg. ziehen, nicht auf den der einzelnen Ionen. Diese gemessenen Gesamtdrucke fügen sich, wie Vf. zeigt, dem Verdünnungsgesetz ein, aber ob die von Jahn berechneten Dissoziationswerte eine physikalische Bedeutung haben, bleibt darum doch unbewiesen. *H. D.*

W. Nernst. Erwiderung auf einige Bemerkungen der Herren Arrhenius, Kohnstamm, Cohen und Noyes[1]). — Vf. macht auf verschiedene Widersprüche in der Abhandlung von Arrhenius[2]) aufmerksam, welcher unter anderen die allgemeine Gültigkeit der Nernstschen Formeln für die EMK von Konzentrationsketten bezweifelt und unter Anwendung der Theorie des osmotischen Druckes auf Elektrolyte eine andere Formel abgeleitet hat. Vf. weist besonders darauf hin, daß Arrhenius von zwei im Sinne seiner Prämissen identischen Formeln in irrtümlicher Weise die eine für richtig und die andere für unrichtig erklärt. — Kohnstamm[3]) hat bemängelt, daß Vf. aus einer starken Abweichung der Proportionalität zwischen Konz. von in Bzl. gelöster Essigsäure und ihrem Partialdruck in der Gasphase auf eine Verschiedenheit des Molekularzustandes in beiden Phasen geschlossen habe; dieser Schluß folgt aber mit Notwendigkeit aus der van 't Hoff-Avogadroschen Regel. — Gegenüber einer Bemerkung von Cohen[4]) bezüglich der Darstellung des Reaktionsmechanismus im Clarkelement betont Vf., daß er es für überflüssig gehalten habe, besonders darauf hinzuweisen, daß mit „festem Zinksulfat" nicht wasserfreies Salz, sondern festes Zinksulfat mit 7 Mol. H_2O gemeint sei. — Zum Schluß verwahrt sich Vf. gegen die Behauptung von Noyes[5]), daß Vf. die Gültigkeit einer thermodynamischen Relation über die Berechnung der Arbeit, welche durch die umkehrbare Vermischung zweier verschiedener Gase zu gewinnen sei, von der Realisierbarkeit passender halbdurchlässiger Wände abhängig gemacht habe. Vf. hat nicht für die Gültigkeit der Relation selbst, sondern des Beweises der Relation die Realisierbarkeit solcher Wände zur Bedingung gemacht. *E. S.*

R. A. Lehfeldt. Über Herrn Jahns Messungen der elektromotorischen Kraft von Konzentrationsketten[6]). — Jahn hat die aus Potentialmessungen berechneten Ionenkonzz. benutzt[7]), um damit die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes für die Dissoziationsrkk. zu erweisen. Vf. weist darauf hin, daß in der Nernstschen Formel, die zur Berechnung der Ionenkonzz. benutzt ist, schon das Massen-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 36, 596—604. — [2]) Daselbst, S. 28; vgl. die vorangehenden Referate. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 36, 57. — [4]) Daselbst 34, 62; JB. f. 1900, S. 95. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 35, 712. — [6]) Daselbst 37, 308—314. — [7]) Daselbst 33, 545; JB. f. 1900, S. 81.

wirkungsgesetz implicite enthalten ist. Diese Ionenkonzz. könnten also nicht zur Prüfung des Massenwirkungsgesetzes herangezogen werden. Vf. stellt eine empirische Formel auf, aus der er größere Ionenkonzz. findet, als man sie aus den Leitfähigkeitszahlen bekommt; Jahn hatte dagegen kleinere Werte aus den Potentialmessungen berechnet. Daß das Massenwirkungsgesetz auch hier gültig sei, sei wahrscheinlich; daß es ungültig erscheint, liege vielleicht an der Ungültigkeit des Boyleschen Gesetzes auch für verd. Lsgg. *H. D.*

Svante Arrhenius. Zur Berechnungsweise des Dissoziationsgrades starker Elektrolyte. II.[1]). — Für verd. Lsgg. von KCl, HCl und NaCl stimmt der aus Gefrierpunktsmessungen ermittelte i-Wert mit dem aus der elektrischen Leitfähigkeit berechneten Wert $1 + \alpha$ innerhalb der Versuchsfehler überein, was besonders aus den Beobachtungen von Loomis und Hausrath hervorgeht; Vf. betont jedoch, daß er nicht für alle Fälle die Größen i und $1 + (n - 1)\alpha$ hat identifizieren wollen. Lehfeldt hat unabhängig vom Vf. dieselbe Formel für die EMK von Konzentrationsketten abgeleitet, welche mit der von Nernst aufgestellten nicht identisch ist. *E. S.*

Hans Jahn. Über den Dissoziationsgrad und das Dissoziationsgleichgewicht stark dissoziierter Elektrolyte. [Zweite Mitteilung][2]). — Die Nernstsche Formel für die EMK von Konzentrationselementen ist nur dann streng gültig, wenn die Gleichung der Dissoziationsisotherme: $\frac{C^2}{c - C} = k$ (C = Konz. der freien Ionen, c = Gesamtkonz.) zutrifft; denn nur mit Hilfe dieser Gleichung gelangt man zu den voraussetzungslosen Formeln von Helmholtz bzw. Arrhenius. — Die durchgängige Übereinstimmung zwischen den aus Gefrierpunktserniedrigungen berechneten Ionenkonzz. und den aus dem elektrischen Leitvermögen abgeleiteten Werten, welche Arrhenius gefunden hat, hat Vf. bei der Durchrechnung des Beobachtungsmaterials von Loomis und Hausrath nicht feststellen können. Während für Salzsäure, Kaliumchlorid und Ammoniumchlorid die Übereinstimmung eine befriedigende ist, zeigen sich für Kochsalz, sowie für Kalium- und Natriumnitrat beträchtliche Abweichungen. Die Berechnung des Dissoziationsgrades aus der Leitfähigkeit ergibt daher nicht in allen Fällen den richtigen Wert. Daß bei den starken Elektrolyten, namentlich in konz. Lsgg., das Massenwirkungsgesetz anscheinend versagt, ist nach dem Vf. darauf zurückzuführen, daß bei der Ableitung der bisher benutzten einfachen Gesetze die elektrostatische Einwirkung der freien Ionen aufeinander vernachlässigt worden ist. Berücksichtigt man diese Wechselwirkung, so erhält man folgende Gleichung für die Dissoziationsisotherme: $\frac{C^2}{c - C}\lambda^{-c} = k$. λ^{-c} ist ein Faktor, welcher der Wechselwirkung der freien Ionen aufeinander Rechnung trägt. Je schwächer der Elektrolyt dissoziiert oder je verdünnter die Lsg. des starken Elektrolyten ist, um so mehr wird der Faktor vernachlässigt werden können. Bringt man

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 37, 315—322. — [2]) Daselbst, S. 490—503; vgl. JB. f. 1900, S. 81.

an die Messungsergebnisse von Loomis und Abegg die durch die neue Gleichung der Dissoziationsisotherme bedingte Korrektur an, so ergibt sich für das ganze untersuchte Konzentrationsgebiet eine befriedigende Konstanz der obigen Formel. Die notwendige Modifikation der Gleichung der Dissoziationsisotherme erfordert wiederum eine entsprechende Korrektion aller mit Hilfe dieser Isotherme abgeleiteten Formeln und so auch der Nernstschen Formeln für die EMK von Konzentrationselementen. Für schwach dissoziierte Elektrolyte bleiben die Nernstschen Formeln streng gültig, für stark dissoziierte Elektrolyte, besonders in konzentrierteren Lsgg., sind sie nur Näherungsformeln. Jedoch erklärt die kleine Inkorrektheit der Nernstschen Formel nicht die großen Abweichungen zwischen den von Vf. gemessenen und den aus Leitfähigkeitsmessungen berechneten EMKK. Vielleicht sind die Messungen des Vf. mit Kalomel- und Chlorsilberelektroden wegen chemischer Einw. der gelösten Chloride auf die Elektrodensubstanz nicht ganz einwandfrei. *E. S.*

O. Sackur. Das Dissoziationsgesetz der starken Elektrolyte[1]. — Für die scheinbare Abweichung der starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz sind, wie Vf. nach einer eingehenden Besprechung der Arbeiten von Jahn[2] und Arrhenius[3] resümiert, zwei Erklärungsmöglichkeiten vorhanden. Entweder muß man mit Arrhenius die Ionenbeweglichkeiten als unabhängig von der Verdünnung ansehen und dann das Massenwirkungsgesetz leugnen oder mit Jahn unter Voraussetzung dieses Gesetzes eine Veränderlichkeit der Ionenbeweglichkeit mit der Konz. annehmen. Da die Unrichtigkeit des Massenwirkungsgesetzes durchaus unwahrscheinlich ist, so ist letztere Annahme vorzuziehen. — Die nach Jahn anzunehmende Erhöhung der Ionenbeweglichkeit von 6 Proz. für eine etwa $^1/_{100}$ n-KCl-Lsg. gegen eine $^1/_{600}$ n-Lsg. legt die Vermutung nahe, daß in der $^1/_{100}$ n-KCl-Lsg. alle Ionen um 6 Proz. beweglicher sind als in reinem W. Dann müßte die Leitfähigkeit einer verd. Weinsäure durch Zusatz von $^1/_{100}$ n-KCl infolge vergrößerter Ionenbeweglichkeit erhöht werden. Dieser Schluß wurde durch den Versuch nicht bestätigt. Die Erhöhung der Ionenbeweglichkeit ist hiernach die Folge einer rein spez. Wirkung des starken Elektrolyten ausschließlich auf seine eigenen Ionen und nicht der Wirkung einer rein physikalischen Änderung des Lösungsmittels. *E. S.*

Otto Sackur. Zur Kenntnis des Dissoziationszustandes starker Elektrolyte[4]. — Vf. stellt die wesentlichsten Ergebnisse der Arbeiten von Arrhenius[5], Jahn[5], Sand[5], Lehfeldt[5] und Hausrath[6] über das im Titel genannte Thema zusammen. Die Jahnsche Theorie von der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes und der Veränderlichkeit der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen mit der Konz. ist nicht eine notwendige, sondern nur eine mögliche Konsequenz seiner Messungen. — Aus Leitfähigkeitsmessungen an Gemischen von KCl und Weinsäure hatte Vf. geschlossen, daß die nach Jahn anzunehmende Erhöhung der Ionenbeweglichkeit für eine $^1/_{100}$ n-KCl-Lsg. gegenüber

---

[1] Zeitschr. Elektrochem. 7, 471—475. — [2] Vgl. JB. f. 1900, S. 81 f. — [3] Vgl. die vorangehenden Referate. — [4] Zeitschr. Elektrochem. 7, 784—787. — [5] Vgl. die vorangehenden Referate. — [6] Dissert. Göttingen 1901.

einer $^1/_{600}$ n-Lsg. nur eine spez. Wirkung des starken Elektrolyten auf seine eigenen Ionen sein könne. Diese Folgerung hat Vf. einer experimentellen Prüfung unterzogen durch Messung der Leitfähigkeit von Gemischen zweier starker Elektrolyte: $HCl + KCl$ und $NaCl + KCl$. Die beobachteten Werte sind durchweg kleiner als die aus den Jahnschen Zahlen für die Dissoziationskonstanten dieser Verbb. und deren Ionenbeweglichkeiten berechneten. Daraus ist zu schließen, daß entweder die starken Elektrolyte dem Massenwirkungsgesetz nicht gehorchen, oder daß die Ursachen ihrer scheinbaren Abweichung andere sind als die von Jahn angenommenen. Nach von Steinwehr[1]) sind die Abweichungen durch die Veränderung des Binnendruckes zu erklären. Die neuerdings von Jahn unter Berücksichtigung der elektrostatischen Einwirkung der Ionen aufeinander abgeleitete Formel der Gleichgewichtsisotherme ist nicht ganz einwandfrei, weil die Zahlen für die Konstante noch immer einen Gang aufweisen und eine unabhängige Bestimmung des Wertes des den Grad der Wechselwirkung der Ionen darstellenden Faktors λ noch aussteht. *E. S.*

Wilh. Palmaer. Über die kapillarelektrischen Erscheinungen[2]). — Vf. vergleicht die beiden vorhandenen Theorien über die kapillarelektrischen Erscheinungen am Quecksilber kritisch, diejenige von Warburg und die von Nernst. Warburg hat angenommen, daß das Hg auf die gelösten Hg-Salze eine kondensierende Wirkung ausübt, so daß das Salz in unmittelbarer Nähe des Metalles konzentrierter ist als in der übrigen Lsg. Für die Tropfelektrode würde sich hieraus die Erklärung ergeben, daß das tropfende Hg nicht genügend Zeit hat, eine seiner Kondensationskraft entsprechende Menge Salz an seiner Oberfläche zu sammeln, das ruhende aber wohl, so daß an letzterem die Konz. des Salzes eine größere ist, wodurch die Tropfelektrode zu einer Konzentrationskette wird. Vf. zeigt, daß diese Auffassung sich nicht mit der Größe der EMK der Tropfelektrode verträgt; sie beträgt 0,8 Volt, und das wäre nur möglich, wenn die Konz. an der ruhenden Elektrode 10^{27} mal so groß wäre als an der bewegten; bei einer Gesamtkonz. von 10^{-6} in der Lsg. müßte dann die Konz. an der ruhenden Elektrode 10^{21} betragen, was natürlich unmöglich ist. Da sich der Sinn des Stromes in einigen Lsgg. umkehrt, wenn man eine gewisse Konz. durchschreitet, so müßte man in diesem Falle annehmen, daß das Hg manchmal eine kondensierende, manchmal eine abstoßende Kraft auf das Salz ausübt. Auch bleibt der absteigende Ast der Kapillarkurve nach Warburg ganz unerklärt. Die Nernstsche Theorie der Tropfelektrode gibt dagegen eine vollständige Beschreibung und Erklärung für die Vorgänge an der Tropfelektrode. Auch die Erscheinungen an tropfenden *Amalgamen* lassen sich nach Nernst qualitativ erklären. Hier kommt es auf die Lösungstension des im Hg gelösten Metalles an. Die Oberflächenspannung steigt, wenn man die Ionen durch Polarisation in solchem Sinne fortschafft oder vermehrt, daß Lösungstension und osmotischer Druck sich in bezug auf ihre Größe nähern; denn das Maximum der Oberflächenspannung tritt dann ein, wenn beide gleich geworden

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 685. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 36, 664—680.

sind, wenn also entsprechend der Nernstschen Theorie der Stromerzeugung zwischen Metall und Lsg. keine Potentialdifferenz mehr herrscht. Bei *Zinkamalgam* erhält man wegen der großen Lösungstension des Zn eine Steigerung der Oberflächenspannung, wenn man anodisch polarisiert, d. h. bei Zn-Amalgam befindet man sich auf dem absteigenden Aste der Kapillarkurve; bei Cu muß man dagegen kathodisch polarisieren, um die Oberflächenspannung zu vergrößern, und ebenso beim reinen Hg, wegen der relativ kleinen Lösungstension dieser beiden Metalle. Hier befindet man sich für gewöhnlich auf dem aufsteigenden Ast der Kapillarkurve. Beide Folgerungen der Theorie sind durch das Experiment bestätigt worden. — Keine Erklärung liefert die Nernstsche Theorie zurzeit für die Tatsache, daß das Maximum der Oberflächenspannung nicht unabhängig ist von dem Zusatz von Fremdstoffen zum Elektrolyten, z. B. von nichtleitenden Stoffen. Ferner erklärt sie auch nicht die Unsymmetrie der Kapillarkurve. *H. D.*

Gouy. Die elektrokapillaren Eigenschaften einiger organischer Verbindungen in wässeriger Lösung [1]). — Der Einfluß von Nichtelektrolyten in der das Hg bespülenden Lsg. auf die kapillaren Erscheinungen am Hg ist durch die Nernstsche Theorie nicht erklärbar. Auch liegen wenig quantitative Versuche darüber vor. Zufügung solcher Stoffe zum Elektrolyten des Kapillarelektrometers erniedrigt das Maximum der Oberflächenspannung, welches man mit zunehmender Polarisierung erhält, sehr. Die Art und Konz. des Elektrolyten scheint auf die erniedrigende Wirkung des Nichtelektrolyten ohne Einfluß zu sein. Folgende Stoffe haben eine stark erniedrigende Wirkung: Caffeïn, Pyrogallol, Phenol, Propylalkohol, Resorcin, Hydrochinon, Rohrzucker, Amyl- und Allylalkohol, Amygdalin; weniger stark wirken, aber doch noch deutlich: Glucose, Lactose, Aceton, Aldehyd, Glycerin, Erythrit, Acetamid, Äthyl- und Methylalkohol und Asparagin. Die Wirkung der verschiedenen Stoffe ist sehr verschieden, auch der Einfluß ihrer Konz. auf die Wirkung, so daß sich das elektrokapillare Verhalten gut zur Charakteristik der Stoffe verwenden lassen wird. Einen Zusammenhang zwischen Konstitution und kapillarer Wirkung hofft Vf. noch aufzufinden. *H. D.*

Gouy. Elektrokapillare Wirkung der nicht in Ionen dissoziierten Moleküle [2]). — Hier beschreibt Vf. Versuche mit 160 Nichtelektrolyten; als Elektrolyt im Kapillarelektrometer diente n-Na_2SO_4-Lsg. Vf. nahm die Kapillarkurve mit verschiedenen Zusätzen auf, d. h. die Kurven mit Potential als Abscisse und Steighöhe der Kapillare als Ordinate. Die Kurven sind in allen ihren Teilen konkav gegen die Abscisse, zeigen keine Wendepunkte. Die Wirkung der Nichtelektrolyte besteht in einer Erniedrigung des Maximums, und zwar ist die Wirkung fast nur in der Gegend des Maximums bemerkbar, während der auf- und der absteigende Ast der Kurve wenig geändert werden. Dies ist ein charakteristisches Verhalten gegenüber den Elektrolyten, durch deren Zusatz das Maximum wenig, dagegen der absteigende Ast stark beeinflußt wird. Das Maximum bleibt ferner oft nicht an derselben Stelle, sondern das Potential, bei dem das Maximum auftritt, ist mehr positiv oder

[1]) Compt. rend. 132, 822—824; vgl. JB. f. 1900, S. 98 f. — [2]) Compt. rend. 133, 284—286.

mehr negativ, je nach der Natur des hinzugesetzten Nichtelektrolyten. Vergleicht man die Wirkung homologer Stoffe, so findet man, daß die Kurve um so auffallender verändert wird, je höher das Molekulargewicht des Körpers ist. *H. D.*

Gouy. Wirkung von organischen gelösten Stoffen auf die Elektrometerkurve [1]). — Vf. untersuchte hier die Wirkung reiner Stoffe auf die Elektrometerkurve (vgl. vor. Ref.), denen nicht mehr Wasser zugesetzt war, als zur Erzeugung der nötigen Leitfähigkeit eben nötig war. Die reinen Stoffe erniedrigen das Maximum ebenfalls, und zwar um so stärker, je stärker sie nach den früheren Versuchen in verd. Lsg. wirkten. Untersucht wurde die erniedrigende Wirkung von Methylalkohol, tertiärem Butylalkohol, Aceton, Harnstoff, Saccharose und Pyridin. *H. D.*

E. Rothé. Über die elektromotorischen Kräfte des Kontaktes und die Theorie der Ionen [2]). — Es wurde die Abhängigkeit der EMK zwischen dem Quecksilber und der angrenzenden Fl. im Lippmannschen Kapillarelektrometer von der Konz. der Fl. untersucht und zwar an Lsgg. von Schwefelsäure und Salzsäure. Zur schnellen Einstellung der EMK erwies es sich als zweckmäßig, die weite Quecksilberfläche des Elektrometers mit einem wl. Quecksilbersalz zu überschichten, welches dasselbe Anion enthält wie die zu untersuchende Fl. Es zeigte sich, daß die dem Maximum der Oberflächenspannung entsprechende EMK mit der Konz. zunimmt. Beim Maximum oder bei Verbindung der beiden Quecksilbermengen nimmt die Höhe des gehobenen Quecksilbers mit steigender Konz. ab. Die Übereinstimmung der Resultate mit der Theorie ist für verd. Lsgg. sehr befriedigend; die größten Abweichungen sind geringer als 0,01 Volt. *E. S.*

I. Bernstein. Ein Versuch zur Theorie der Tropfelektrode [3]). — Vf. hat wertvolle Photographien angefertigt, auf denen man den zeitlichen Verlauf des Tropfenfalles in einer Tropfelektrode und gleichzeitig den Verlauf der EMK der Tropfelektrode sehen kann. Er verband mit der Tropfelektrode ein Elektrometer und ließ das Bild der Elektrometerkapillare durch einen sich bewegenden Spalt auf eine photographische Platte fallen, so daß sich die Bewegung der Kapillare als Kurve auf der Platte abzeichnete. Ferner stellte er die Tropfelektrode, die sich in einem Glasgefäße mit planparallelen Wänden befand, so auf, daß der fallende Tropfen sich immer vor dem Spalt befand, daß sich also sein Bild synchron mit dem Bilde des Quecksilbermeniskus über die Platte bewegte. Außerdem ließ er vor dem Spalt eine kleine Feder schwingen, die auf dem Bilde eine Sinuskurve erzeugte, an der sich die Zeit messen läßt. Man sieht auf den Bildern das langsame Sinken des Tropfens, dann das plötzliche Losreißen, das schnelle Fallen und das Aufprallen auf die untere Hg-Fläche. Das Kapillarelektrometer registriert in dem Moment, wo der Tropfen abreißt, eine starke momentane EMK der Tropfelektrode, die ihr Maximum erreicht, bevor der Tropfen auf die ruhende Hg-Fläche fällt, um dann langsam abzunehmen. Es folgen dann noch einige Schwankungen des Meniskus im Kapillarelek-

---

[1]) Compt. rend. 133, 1301—1303. — [2]) Daselbst 132, 1478—1481. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 38, 200—204.

trometer, die mit den durch den Fall auf die ruhende Hg-Fläche erzeugten Wellen synchron sind und wahrscheinlich von ihnen herrühren. Die plötzliche Potentialänderung tritt in dem Moment ein, wo der Tropfen abreißt, wo also eine frische, mit dem Elektrolyten noch nicht im Gleichgewicht befindliche Hg-Fläche entsteht. Die Potentialänderung müßte absolut momentan sein, ist es aber nicht, sondern die Kurve weicht etwas von der senkrechten ab. Das liegt an der Reibung des Hg an den Kapillarwänden. Ähnlich verhalten sich auch Tropfelektroden aus festem Metall; Paschen[1]) hat gezeigt, daß ein sich bewegendes Metallrädchen ein anderes Potential hat als ruhendes Metall. *H. D.*

Emil Bose. Über die freie Bildungsenergie des Wassers und über eine neue lichtempfindliche Elektrode[2]). — Die EMK 1,08 Volt für die reversible Bildung von W. nach der Formel $2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$ ist sicher zu niedrig. Daß durch Messung von H_2- und O_2-Elektroden gegeneinander meist keine größeren Zahlen gefunden werden, liegt scheinbar daran, daß es schwer ist, vollständige Sättigung der Pt-Elektroden mit den Gasen zu erhalten (wahrscheinlich findet bei 1,08 Volt ein anderer Vorgang statt. Ref.). Durch sehr langes Hindurchleiten der Gase durch die von ihm konstruierten Elektroden gelangte Bose zu dem Wert 1,1242 Volt. Dieser ist als unterer Grenzwert zu betrachten; Vf. suchte nun einen oberen Grenzwert dadurch zu erhalten, daß er die Elektroden polarisierte, also mit den Gasen elektrolytisch überlud, und dann den allmählichen Abfall der EMK der gegeneinander geschalteten Elektroden beobachtete. Die EMK fiel zunächst schnell, blieb dann eine Weile konstant, um dann durch Erschöpfung der Elektroden an Gasen weiter zu sinken. Der konstante Teil der Kurve lag bei 1,1542 Volt. Als vorläufig sicherste Eingrenzung ergibt sich daraus: $E = 1{,}1392 \pm 0{,}0150$ Volt $= 52654 \pm 693$ Cal. Um vom Elektrodenmetall unabhängig zu sein, benutzte Vf. auch Goldelektroden statt Pt, fand aber dabei starke Schwankungen, die sich bei genauerer Untersuchung als Lichtwirkungen verrieten. Dabei lockerten sich die Elektroden allmählich auf und zerfielen zu Staub. Vf. fand, daß die Gold-Sauerstoffelektrode im Dunkeln an Polarisation zunahm, bei Belichtung abnahm. Die H_2-Elektrode ist lichtunempfindlich. Die Erniedrigung des Potentials wird von den violetten und blauen Strahlen verursacht, während Gelb und Grün wirkungslos bleiben. Rot und besonders Ultrarot haben die entgegengesetzte Wirkung, sie erhöhen die Polarisation. Vf. untersuchte eine Anzahl künstlicher Lichtquellen und gibt Kurven über den Einfluß derselben. *H. D.*

Emil Bose. Untersuchungen über die elektromotorische Wirksamkeit der elementaren Gase. II.[3]). — Im ersten Teile der Arbeit[4]) hat Vf. den unteren Grenzwert der EMK der Groveschen Gaskette zu 1,106 Volt bei 25° angegeben; neuere Versuche ergaben den Maximalwert 1,1242 Volt. Zur Eingrenzung des wirklichen Wertes der EMK des Gaselements wurden durch lange andauernde Polarisation übersättigte Gaselektroden hergestellt und mit deren Hilfe ein oberer Grenz-

[1]) Wied. Ann. **51**, 49; JB. f. 1890, S. 335 ff. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. **7**, 672—675. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **38**, 1—27. — [4]) Daselbst **34**, 701; JB. f. 1900, S. 100.

wert der EMK zu erreichen gesucht. Als sicherste Zahl ist 1,1542 Volt anzusehen. Es ergibt sich somit als zurzeit wahrscheinlichster Wert für die EMK, welche bei 25° der Bildung von W. aus Gasen von 760 mm Druck entspricht: $E_{25}^{760} = 1{,}1392 \pm 0{,}0150$ Volt. Dem entspricht unter den gleichen Bedingungen eine freie Bildungsenergie des W. von: $F = 52654 \pm 693$ Cal. Die vollständige Polarisation von Pt-Elektroden geht nur sehr langsam vor sich. Dies spricht für die Auffassung, daß es sich um einen Diffusionsvorgang des gelösten Gases im Elektrodenmetall handelt; denn Diffusionen in festen Medien vollziehen sich mit nur geringer Geschwindigkeit. Der sehr lange dauernde allmähliche Depolarisationsvorgang der Elektroden erklärt sich dann aus dem mit gleicher Langsamkeit erfolgenden Hervordiffundieren des Gases aus den noch übersättigten inneren Teilen der Elektroden. In weitaus den meisten Fällen sind die Gaspolarisationen von Edelmetallelektroden keine durchgreifenden Sättigungen, sondern nur ziemlich oberflächliche Beladungen mit den betreffenden Gasen. Außer von der langsamen Diffusion rührt die langsame Einstellung der Sauerstoffelektrode von einer allmählichen Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Elektrolyt unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd her. Das so entstandene Wasserstoffsuperoxyd weist ein höheres Oxydationspotential auf, als die zugehörige Sauerstoffelektrode in superoxydfreier Lsg. liefert. Andererseits wird durch Zusatz von gewöhnlichem Wasserstoffsuperoxyd zu dem Elektrolyten das Oxydationspotential einer Sauerstoffelektrode herabgesetzt. Diese auffallenden Verhältnisse, sowie die Tatsache, daß Wasserstoffsuperoxydlsgg. bei Ggw. von fein verteiltem Platin praktisch vollständig zersetzt werden, läßt vermuten, daß es zwei bzw. mehrere verschiedene Modifikationen von Peroxydstufen des Wasserstoffs gibt. — Die Einstellung des Wasserstoffsuperoxydgleichgewichts erfolgt, namentlich an glatten Pt-Elektroden, bei Zimmertemperatur sehr langsam. Durch Temperaturerhöhung fällt das Potential auf niedrigere Werte, als dem reinen Sauerstoff zukommt. Wahrscheinlich entspricht dieser Umschlag einer Umwandlung der einen Wasserstoffsuperoxydmodifikation (des Oxydationsmittels) in die andere (das Reduktionsmittel). Die vom Vf. abgeleitete Theorie der Wasserstoff-Sauerstoffketten erfährt durch die Beteiligung des Wasserstoffsuperoxyds an den Vorgängen in dem Gaselement keinerlei Änderung, solange nur Gleichgewichtszustände behandelt werden. *E. S.*

Emil Bose und Hans Kochan. Untersuchungen über die elektromotorische Wirksamkeit der elementaren Gase. III. Teil. Beobachtungen betreffend eine neue lichtempfindliche Elektrode [1]. — Im Anschluß an die im II. Teil der Arbeit [2]) beschriebenen Untersuchungen sollten Versuche angestellt werden, die EMK der Groveschen Gaskette außer mit platinierten Platinelektroden auch mit unplatinierten, sowie mit anderen Edelmetallelektroden festzustellen. Bei einem zu diesem Zwecke hergestellten Element mit reinen Goldelektroden zeigten sich eigentümliche Erscheinungen. Die Wasserstoffelektrode bedeckte sich allmählich mit einem braunschwarzen, schwammigen Überzug; auf dem

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 38, 28—55. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat.

Glase des Kathodenraumes setzte sich ein feiner, zunächst bläulicher Niederschlag ab. Die Sauerstoffelektrode überzog sich mit einem orangefarbigen, zunächst kolloidal erscheinenden Niederschlage, der nach und nach pulverförmige Beschaffenheit annahm, während der Elektrolyt (verd. H_2SO_4) schwach grünlichgelb erschien. Diese Vorgänge rühren, wie die näheren Untersuchungen ergaben, von der Lichtempfindlichkeit der Anode her; das Potential der Elektrode folgt deutlich dem Verlauf der Tageshelligkeit. Es wurde der Einfluß folgender Lichtquellen auf die Elektrode studiert: 1. Kohlenlichtbogen, 2. Magnesiumbandlampe, 3. Quecksilberlichtbogen, 4. Auerbrenner, 5. Quecksilberlichtbogen mit Kaliumpermanganatlsg. davor (reines intensives Violett), 6. Quecksilberlichtbogen mit gelber Glasscheibe davor (nur die grünen und orangefarbenen Linien des Bogens), 7. Kohlenbogen oder Magnesiumlicht mit grüner Glasscheibe (das grüne Bereich des Spektrums sehr rein), 8. Natriumflamme, 9. entleuchtete Bunsenflamme, 10. Bogenlicht mit roter Scheibe davor (das ganze Spektralrot), 11. Quecksilberlichtbogen mit roter Scheibe (sehr lichtschwach), 12. Bogenlicht mit roter und gelber Scheibe (lichtschwächer als 10., aber nur schmales Bereich des inneren sichtbaren Rot), 13. Lithiumflamme; 14. Lichtbogen mit alkoh. Jodlsg. davor (fast undurchsichtig, nur Spuren des äußersten sichtbaren Rot), 15. Spektralviolett, 16. Spektralrot (die beiden letzteren Lichtquellen wurden durch prismatische Zerlegung von Bogenlicht erhalten). — Tageslicht, sowie die Lichtquellen 1. bis 5. und 15. wirken auf das Oxydationspotential der Elektrode erniedrigend, 6. bis 9. haben keine merkliche Wirkung, 10. bis 14. und 16. erhöhen das Oxydationspotential. Das Empfindlichkeitsbereich umfaßt Änderungen der EMK bis zu 0,1 Volt. *E. S.*

E. Bose. Über Gleichgewichtszustände an Gaselektroden [1]. — Der Inhalt der Arbeit deckt sich im wesentlichen mit anderen Arbeiten von Bose [2] und von Bose und Kochan [2]. *H. D.*

E. W. Biron. Zur Frage der Nebenreaktionen in der Groveschen Gaskette [3]. — Vf. führte Potentialmessungen der Pt-Luftelektrode aus, welche in HCl von verschiedener Konz. tauchte. Er fand, daß sich hierbei das Pt löst, indem der O aus der HCl das Cl frei macht und dieses das Pt auflöst. Dadurch erklären sich die anomalen Werte, welche Smale [4] bei der Messung der Potentialdifferenz der Pt-O-Elektrode in HCl erhielt. *Lw.*

Erich Müller. Zur Chlorknallgaskette [5]. — Nach der Veröffentlichung von Akunoff [6] soll die Chlorknallgaskette Pt_{H_2} | HCl | Pt_{Cl_2} reversibel sein, da die EMK = 1,31 Volt in Verb. mit dem Temperaturkoëffizienten der Wärmetönung der Rk. von 573 cal. entspricht. Dann wäre die von Müller [7] vertretene Ansicht unrichtig, daß man mit gleichem Recht in der Knallgaskette den Typus Pt_{H_2} |HCl—HClO| Pt annehmen könnte. Vf. zeigt nun, daß Akunoff einige Rechenfehler gemacht hat. Aus der EMK folgt die Wärmetönung 36778 cal., aus

---

[1] Zeitschr. Elektrochem. 7, 817—821. — [2] Vgl. die vorstehenden Referate. — [3] J. russ. phys.-chem. Ges. 33, 474—480. — [4] Zeitschr. physik. Chem. 19, 577; JB. f. 1894, S. 243. — [5] Zeitschr. Elektrochem. 7, 750—752. — [6] Daselbst, S. 354. — [7] Daselbst 6, 543; JB. f. 1900, S. 99.

thermochemischen Daten für Vorgang 1 37859 cal. (Differenz 1076), für Vorgang 2 dagegen 37404 cal. (Differenz nur 626). Die Versuche von Akunoff entscheiden also eher zugunsten von Müllers Anschauung. Übrigens dürften die thermochemischen Zahlen überhaupt keine Entscheidung bringen; denn beide Annahmen müssen zu gleichem Resultat führen, wenn man berücksichtigt, daß sich das Gleichgewicht $Cl_2 + H_2O = HCl + HClO$ einstellt. *H. D.*

Otto Sackur. Über elektrolytische Kurzschlüsse in Flüssigkeitsketten[1]).

Otto Sackur. Über den Einfluß gleichioniger Zusätze auf die elektromotorische Kraft von Flüssigkeitsketten. Ein Beitrag zur Kenntnis des Verhaltens starker Elektrolyte[2]).

Otto Sackur. Nachtrag zu der Abhandlung über den Einfluß gleichioniger Zusätze auf die elektromotorische Kraft von Flüssigkeitsketten[3]). — Vf. prüft die von Abegg u. Bose aufgestellte Gleichung über den Einfluß des Zusatzes gleichioniger Salze auf die EMK an der Berührung zweier Salzlsgg. von verschiedener Konz. Die Gleichung wird vom Vf. auch auf thermodynamischem Wege abgeleitet. Sie geht in die bekannte Nernstsche Konzentrationskettenformel über, wenn der Zusatz 0 ist, dagegen gibt sie für die EMK den Wert 0, wenn der Zusatz unendlich groß ist. Die Gleichung ist aber nur eine Näherungsformel (Nachtrag), jedoch eine sehr brauchbare, wenn die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen des Salzes nicht zu verschieden sind. Die Prüfung der Gleichung geschah folgendermaßen. Es wurde die EMK von Ketten der Form

$$\begin{array}{llllllll} & Ag \mid AgCl + & KCl + & KNO_3 \text{——} & KNO_3 + & KCl + & AgCl \mid Ag \\ \text{Ionenkonz.:} & & c_1 & \gamma & \gamma & c_2 & \end{array}$$

gemessen. Da die Beweglichkeit von $K^\cdot$ und Cl' fast gleich ist, so muß der Zusatz von KNO_3 keinen Einfluß auf die EMK haben. In Ketten, deren $c_2 = 0{,}002\,n$, $c_1 = 0{,}01$, $0{,}02$ bzw. $0{,}04\,n$ waren, wurde beiden Seiten KNO_3 zugesetzt, und zwar wurde die Konz. γ desselben zwischen $0{,}005$ und $0{,}04\,n$ variiert. Es zeigte sich eine geringe Änderung der EMK mit wachsendem γ, die dadurch zu erklären ist, daß durch den Zusatz auch die Dissoziation des KCl dem Massenwirkungsgesetze zufolge abnimmt. Ein Versuch, aus den Abweichungen die Ionenkonzz. in den Lsgg. zu berechnen, ergab das Resultat, daß entweder das Massenwirkungsgesetz für die Dissoziationsrk. nicht gilt, oder daß die Beweglichkeit der Ionen mit der Konz. zunimmt (jedenfalls ist das letztere richtig. Ref.). — Nun wurden Ketten der Form

$$\begin{array}{lllllll} Ag \mid AgCl + & LiCl + & LiNO_3 \text{——} & LiNO_3 + & LiCl + & AgCl \mid Ag \\ & c_1 & \gamma & \gamma & c_2 & \end{array}$$

in gleicher Weise gemessen. Hier ist die Fl-EMK groß, hier muß also der Einfluß von γ sehr groß sein, was auch der Fall war. Zieht man die hier erhaltenen Werte von den entsprechenden Werten der vorigen Messungen ab, so erhält man Potentialwerte an den Grenzflächen zwischen

$$\underset{\gamma}{LiNO_3} + \underset{c_1}{LiCl} \quad \text{und} \quad \underset{\gamma}{LiNO_3} + \underset{c_2}{LiCl}.$$

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 781—784. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 38, 129—162. — [3]) Daselbst 39, 364—368.

Diese Werte wurden nun mit den nach der Abegg-Boseschen Formel berechneten verglichen und gute Übereinstimmung gefunden. Nur dann, wenn Lsgg. in den Ketten vorkommen gleichzeitig mit sehr kleinem c_1 und sehr großem γ, ist die Übereinstimmung schlecht. In ähnlicher Weise wurden Ketten der Form

$$Ag \mid \underset{\gamma}{AgCl + HNO_3} + \underset{c_1}{HCl} \text{——} \underset{c_2}{HCl} + \underset{\gamma}{HNO_3 + AgCl} \mid Ag$$

gemessen und durch Subtraktion von den KCl-Ketten die Flüssigkeitspotentiale ermittelt. Auch hier ist die Übereinstimmung mit der Abegg-Boseschen Formel gut, aber auch hier mit Ausnahme der Fälle, wo die schwächste HCl-Konz. mit der stärksten HNO_3-Konz. zusammentrifft. — Jedenfalls zeigt sich aus den Messungen, daß die Nernstsche Theorie von der elektromotorischen Wirksamkeit der Ionen in Verbindung mit der Thermodynamik die mathematische Beschreibung der elektrischen Erscheinungen in den verd. Lsgg. auch an starken Elektrolyten gestattet. (Da aber die Nernstsche Formel die Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes voraussetzt, so muß dieses auch für starke Elektrolyte gelten, und die scheinbaren Ausnahmen müssen andere Gründe haben, Abhängigkeit der Ionenbeweglichkeit von der Konz. Ref.) *H. D.*

N. T. M. Wilsmore u. W. Ostwald. Über Elektrodenpotentiale und absolute Potentiale [1]). — Fortsetzung der Veröffentlichungen über das absolute Elektrodenpotential [2]). Wilsmore ist der Ansicht, daß sich zwar für die Bestimmungen die Kalomelelektrode besser eignet als die Wasserstoffelektrode, da sie sich leichter und genauer reproduzieren läßt, daß aber die Wahl der Wasserstoffelektrode als Nullelektrode dem chemischen Gefühl besser entspricht als die hypothetische Tropfelektrode. In vielen Fällen ist die H_2-Elektrode auch bequemer zur Messung, weil sie keine fremden Ionen in die Lsgg. schickt. Der Druckkoëffizient der H_2-Elektrode ist kleiner, als ihn Ostwald berechnet hat, 0,015 Volt pro atm. Die von Ostwald auf absolute Potentiale umgerechnete Potentialtabelle von Wilsmore [2]) hat einige Rechenfehler, weshalb Wilsmore eine neue Tabelle ausführt. — Ostwald glaubt, daß der wahre Nullpunkt sehr nahe einem Wert liegt, gegen den die Kalomelelektrode das Potential —0,560 hat. Es ist zu erwarten, daß der absolute Nullpunkt des elektrolytischen Potentials dereinst eine große Bedeutung haben wird, ähnlich wie der absolute Nullpunkt der Temperatur. Bei Benutzung des absoluten Potentials erhält die Ionisationswärme des H den Wert 0. *H. D.*

F. Haber. Bemerkung über Elektrodenpotentiale [3]). — Jeder elektrolytische Vorgang kann als eine *Reduktion* und *Oxydation* aufgefaßt werden, insofern als die Reduktion eine Oxydation mit umgekehrtem Vorzeichen ist. Wenn man die Vorgänge $Zn^{\cdot\cdot} \rightarrow Zn$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot}$, $Cl \rightarrow Cl'$, $Mn^{\cdot\cdot} \rightarrow MnO_4'$ Reduktionen nennt, so sind dieselben Vorgänge in umgekehrter Richtung Oxydationen. — Für die Auflösung und Abscheidung von Metallen gibt die Nernstsche Formel eine zusammenfassende Energiegleichung, die in diejenige von van 't Hoff

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 36, 91—98. — [2]) Daselbst 35, 291, 333; JB. f. 1900, S. 102 f. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 1043—1053.

übergeht, wenn man statt der Lösungstension die Konzz. beim Gleichgewicht einführt. Für die Oxydations- und Reduktionsrkk. kann man eine ähnliche Gleichung aufstellen, die dann alle möglichen Elektrodenvorgänge umfaßt:

$$E = \frac{RT}{\nu F}\left(\ln K - \ln \frac{C^{n_1'}_{\text{entst.}'} \cdot C^{n_2'}_{\text{entst.}''}}{C^{n_1}_{\text{verschw.}'} \cdot C^{n_2}_{\text{verschw.}''}}\right).$$

F ist $= 96\,540$ Coulombs, ν die Anzahl der umgesetzten Ladungen, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur; $C^n_{\text{verschw.}}$ bzw. $C^n_{\text{entst.}}$ sind die Konzz. der bei dem Vorgange verschwindenden bzw. entstehenden Ionen, erhoben zur Potenz derjenigen Zahl, die ihrer Anzahl bei der Rk. entspricht. Das Vorzeichen des ganzen Ausdruckes hängt davon ab, ob dabei negative Ladungen neu entstehen oder positive verschwinden (was auf dasselbe herauskommt), oder ob negative Ladungen verschwinden. Vf. schlägt vor, das Vorzeichen so zu wählen, wie Wilsmore es getan hat (vgl. voriges Referat), d. h. als positive Richtung diejenige zu wählen, wenn positive Elektrizität von der Elektrode in die Lsg. fließt, z. B. $Zn \longrightarrow Zn^{\cdot\cdot}$, $Cl' \longrightarrow Cl$ usw., wo also das System reduzierend wirkt und selbst oxydiert wird. Da man das Potential eines Elektrodenvorganges nur gegen einen anderen messen kann, nicht absolut, so ist ein willkürlicher Nullpunkt zu wählen, für den Ostwald die Tropfelektrode, Nernst die Wasserstoffelektrode vorschlug; Vf. schlägt vor, die betreffenden elektrolytischen Potentiale mit epa_T bzw. epr_T zu bezeichnen. Sind die Konzz. gleich, z. B. alle gleich 1, oder so, daß der Bruch hinter dem ln gleich 1 wird, so ist

$$E = ep_T = \frac{RT}{\nu F} \ln K$$

das „elektrolytische Potential" des Vorganges. Vf. berechnet dasselbe für eine Anzahl von Rkk. Bei der Ferri-Ferro-Elektrode mit dem Vorgange $Fe^{\cdot\cdot} + \oplus = Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ist die Gleichung

$$E = 0{,}0001993\, T\left(\log K - \log \frac{C_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}{C_{Fe^{\cdot\cdot}}}\right);$$

für 17° ist ep_{17} nach Peters $= -0{,}710$ Volt, also

$$E = -0{,}710 - 0{,}0575 \log \frac{C_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}{C_{Fe^{\cdot\cdot}}}.$$

Für die Permanganatelektrode mit dem Vorgange

$$MnO_4' + 8H^{\cdot} + 5\ominus = Mn^{\cdot\cdot} + 4H_2O$$

gilt die Gleichung

$$-E = \frac{0{,}1983 \cdot 10^{-3} \cdot T}{5}\left(\log K - \log \frac{C_{Mn^{\cdot\cdot}}\, C^4_{H_2O}}{C_{MnO_4'} \cdot C^8_{H^{\cdot}}}\right).$$

Vf. erörtert diese Elektrode eingehend und schließt daran Betrachtungen über die H_2O_2-Elektrode. Dann berechnet er die Wärmetönungen mehrerer Rkk. Aus dem Unterschied zwischen den aus den Wärmetönungen nach der Thomsonschen Regel berechneten EMK-Werten und den gemessenen ergibt sich der Temperaturkoëffizient der EMK des Vorganges.

Vorgang	Wärmetönung pro Valenz	Volt, ber. nach Thomsons Regel	Volt, gemessen	T
$MnO_4' + 8H^{\cdot} + 5\ominus = Mn^{\cdot\cdot} + 4H_2O$	40468	— 1,75	— 1,76	17°
$CrO_4'' + 8H^{\cdot} + 3\ominus = Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 4H_2O$	40300	— 1,74	— 1,40	17
$MnO_2 + 4H^{\cdot} + 2\ominus = Mn^{\cdot\cdot} + 2H_2O$	34594	— 1,50	— 1,63	17
$Fe(CN)_6''' + \ominus = Fe(CN)_6''''$.	26900	— 1,16	— 0,713	17
$H_2O_2 + 2H^{\cdot} + 2\ominus = 2H_2O$	46200	— 2,00	— 1,70	17
$Cl_2 + 2\ominus = 2Cl'$	39900	— 1,73	— 1,675	25
$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \ominus = Fe^{\cdot\cdot}$	12100	— 0,52	— 0,987	17
$Cu^{\cdot\cdot} + \ominus = Cu^{\cdot}$	∽ 0	0,0	— 0,79	25

Unter der Voraussetzung, daß dE/dT konst. ist zwischen T und T_1^0, erhält man aus der Gleichung von Helmholtz: $\frac{ep_T + Q}{ep_{T_1} + Q} = \frac{T}{T_1}$. Ist auch Q unabhängig von der Temperatur, so folgt hieraus die bekannte van't Hoffsche Gleichung der Reaktionsisochore $\frac{d\ln K}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}$. *H. D.*

R. Luther. Über das elektromotorische Verhalten von Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen. II. (Nachtrag zur ersten Mitteilung[1]). — Vf. hat wiederholt einen anderen Wert für das Potential von *Kupfer* gegen eine Lsg. von $CuCl + KCl$ gefunden als Frl. Immerwahr[2]). — Vf. wendet ferner seine Gleichung[3]), $(a + b)\pi_{NH} = a\pi_{NM} + b\pi_{MH}$, auf *Chrom* an. Er stellt aus der Literatur die Messungen am Chrom zusammen und kommt zu folgenden Werten des Potentials, mit dem die folgenden Vorgänge verlaufen:

1. $Cr_{met} \longrightarrow Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ . . . . $+ 0,2$ Volt $= \pi_{MH}$
2. $Cr_{met} \longrightarrow CrO_4''$ . . . . $- 0,9$ „ $= \pi_{MN}$
3. $Cr^{\cdot\cdot\cdot} \longrightarrow CrO_4''$ . . . . $- 2,0$ „ $= \pi_{HN}$

a und b sind die Ladungsaufnahmen, die beim Übergang von der niedrigsten (N) zur mittleren (M) bzw. von dieser zur höchsten Oxydationsstufe (H) aufgenommen werden. Berechnet man aus obiger Gleichung das Potential des Vorganges 2 aus den beiden anderen, so erhält man in bester Übereinstimmung — 0,9 Volt. Weiter erhält man folgende Potentiale:

4. $Cr_{met} \longrightarrow Cr^{\cdot\cdot}$ $+ 0,3$ Volt
5. $Cr^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ $+ 1,1$ „
6. $Cr^{\cdot\cdot} \longrightarrow CrO_4''$ $- 1,4$ „

Bei den Fällen 3, 5 und 6 reagiert die Cr-Elektrode nicht mit, sondern wirkt als unangreifbare Elektrode. Der Vorgang 2 ist entgegen der Ansicht von Hittorf als umkehrbar zu betrachten, trotzdem die Umkehrbarkeit nicht experimentell realisiert werden konnte; hier können kleine Reaktionsgeschwindigkeiten eine störende Rolle spielen. — Zerfällt die mittlere Oxydationsstufe freiwillig in die höhere und niedrigere, z. B. $Cu^{\cdot}$

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 36, 385—404. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 24, 269. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 34, 488; JB. f. 1900, S. 109.

in $Cu^{\cdot\cdot}$ und Cu_{met}, so ist die mittlere Stufe ein stärkeres Oxydationsmittel als die höchste Oxydationsstufe und ein kräftigeres Reduktionsmittel als die niedrigste. Meist bildet sich die mittlere Stufe aus den beiden anderen, z. B. $Fe^{\cdot\cdot}$ aus $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und Fe_{met}, doch kommt der Zerfall der mittleren Stufe auch öfter vor; einige Beispiele sind:

$Sn + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ aus $Sn^{\cdot\cdot}$	$CO + CO_2$ aus $(HCOO)_2$
$Hg + Hg^{\cdot\cdot}$ „ $Hg_2^{\cdot\cdot}$	$HCOO + CO_2$ aus $(HCOO)_2$
A. + Säure „ Aldehyd	$Au^{\cdot\cdot\cdot} + Au$ aus $Au^{\cdot}$
$ClO_4' + Cl_2'$ „ ClO_3'	$H_2O + O_2$ „ H_2O_2

Vf. berechnet das Gleichgewicht $Cu^{\cdot\cdot} + Cu \rightleftarrows Cu^{\cdot}$, findet aber etwas andere Werte als Bodländer. Man erhält aus den Zahlen die Potentiale in Volt:

	$Cu \longrightarrow Cu^{\cdot}$	$Cu^{\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot}$
Bodländer . . .	$-\ 0{,}71 - 0{,}058\ log\ Cu^{\cdot}$	$-\ 0{,}48 - 0{,}058\ log\ (Cu^{\cdot\cdot}/Cu^{\cdot})$
Luther	$-\ 0{,}79 - 0{,}058\ log\ Cu^{\cdot}$	$-\ 0{,}43 - 0{,}058\ log\ (Cu^{\cdot\cdot}/Cu^{\cdot})$

Der Theorie nach muß man dasselbe Potential erhalten, ob man Cu oder ein anderes, aber unangreifbares Metall in eine ins Gleichgewicht gesetzte Lsg. taucht; denn Cu reagiert gegen solche Lsg. ebenfalls nicht mehr. Messungen des Potentials von Cu-, Pt-, Au-, Ag- und Hg-Elektroden gegen eine schwefelsaure mit met. Cu geschüttelte Cuprisalzlsg. ergaben übereinstimmend das Potential — 0,593 ± 0,001 Volt. — Das Potential von Hg gegen eine Lsg. von $^1/_{50}\,n\,HgCl_2 + {}^1/_{40}\,n\,KCl$ ist — 0,750 Volt. Daraus ergibt sich die K der Dissoziation des $HgCl_2$ in $Hg^{\cdot\cdot} + 2\,Cl'$ zu $1{,}5 \cdot 10^{-14}$, während Löslichkeitsbestimmungen von AgCl in $HgNO_3$ zu dem Wert $0{,}18 \cdot 10^{-14}$ führen. *H. D.*

E. Abel. Bemerkung zu R. Luthers Arbeit: „Über das elektromotorische Verhalten von Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen" [1]. — Zur Prüfung der theoretischen Forderung, daß in einer Lsg., in der sich das Gleichgewicht $Cu^{\cdot\cdot} + Cu \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot}$ eingestellt hat, die Entladespannung der $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen zu Cu ebenso groß ist wie die der $Cu^{\cdot}$-Ionen zu Cu, müßte das Entladepotential von $Cu^{\cdot\cdot}$ zu *Kupfer* gemessen werden. Nach Ansicht des Vf. wird das überhaupt nicht ausführbar sein, denn solange $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen vorhanden sind, kann sich kein Cu daraus abscheiden, weil sich das Gleichgewicht nach Abscheidung durch Wiederauflösung sofort wieder einstellen würde. Die einfache Messung gibt also das Potential $Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot}$, und erst, wenn $Cu^{\cdot}$ bis zu einer dem elektrolysierenden Potential entsprechenden Konz. gestiegen ist, beginnt der Vorgang $Cu^{\cdot} \longrightarrow Cu$. Vielleicht gelangt man zu dem gesuchten Wert, wenn man die Cupriionen im Überschuß wählt, die Entladespannung mißt und dasselbe bei immer kleiner werdenden $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzz. wiederholt. Die so erhaltene Potentialkurve müßte man dann auf diejenige $Cu^{\cdot\cdot}$-Konz. extrapolieren, die dem Gleichgewicht entspricht. Bei überschüssigem $Cu^{\cdot\cdot}$ findet bei der Elektrolyse nur der Vorgang $Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu$ statt. *H. D.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 37, 623—625.

Karl Schaum. Über Potentialbeeinflussung bei Oxydationsketten [1]). — Vf. bestimmte das Potential einer unangreifbaren Elektrode in Lsgg., die wechselnde Mengen von Sulfat und Sulfit enthielten; die Messungen geben die freie Energie der Rk. $SO_3'' + O'' \longrightarrow SO_4'' + 2\ominus$, die um so größer sein muß, je mehr SO_3'' und je weniger SO_4'' vorhanden ist. Aus der modifizierten Nernstschen Formel, nach der das Potential in logarithmischer Abhängigkeit von dem Verhältnis $SO_3 : SO_4$ sein muß, kann man die EMK einer aus zwei solchen Elektroden bestehenden Kette berechnen. Die Messungen gaben annähernde Übereinstimmung mit der Theorie, aber nur, wenn der Lsg. Benzylalkohol zugemischt war. Ohne den A. änderte sich das Potential durch Zusatz von SO_4'' nicht, bis zu einem Verhältnis von $85\,SO_4 : 15\,SO_3$, bei weiterem Zusatz aber stark. Der A. scheint also auslösend auf obige Rk. zu wirken. Andere Stoffe, z. B. Mannit, zeigen die auslösende Wirkung nicht. *H. D.*

Karl Schaum. Nachtrag [2]). — Der Benzylalkohol zeigt in alkalischer Lsg., in der die Messungen des vorigen Referates vorgenommen waren, selbst ein kräftiges Reduktionspotential. Dasselbe liegt über demjenigen des Sulfits, stellt sich aber nur sehr langsam ein. Daraus erklärt es sich, daß Vf. bei den Messungen ein Wandern des Potentials nach der Zinkseite hin beobachtet hat. Die gleich nach der Mischung abgelesenen Potentialwerte dürften durch den Benzylalkohol nur wenig gefälscht sein. *H. D.*

Arrigo Mazzucchelli. Eine eigenartige Zelle mit Chromchlorid. (Über das elektrochemische Gleichgewicht zwischen verschiedenen Oxydationsstufen [3]). — Das schon mehrfach beschriebene eigenartige galvanische Element $Sn \mid CrCl_3 \mid Pt$ wird vom Vf. eingehend untersucht. Die EMK der Kette ist unregelmäßig und schlecht reproduzierbar, nimmt auch bei offenem Stromkreis langsam ab, plötzlich beim Umrühren. Bei höherer Temperatur ist die EMK größer, nimmt aber auch rascher ab. Die Kette beruht auf den Gleichgewichten $Sn \mid Sn^{\cdot\cdot}$ und $Cr^{\cdot\cdot} \mid Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ und läßt sich auf Grund der Nernstschen Theorie theoretisch behandeln, wie Vf. ausführlich erörtert. Sie ist komplizierter als Ketten, die auf dem Gleichgewicht nur eines Metalles mit seinen verschiedenen Oxydationsstufen beruhen. Das Sn läßt sich auch durch das elektrochemisch nahestehende Pb ersetzen. Vf. untersuchte auch auf rein chemischem Wege das Gleichgewicht zwischen Sn, $CrCl_3$ und $CrCl_2$ bei verschiedenen Temperaturen, doch sind die Resultate nur vorläufige und mit der Gleichung $Sn + 2\,CrCl_3 \rightleftarrows SnCl_2 + 2\,CrCl_2$ nicht harmonierend. *A.*

S. B. Christy. Die elektromotorische Kraft der Metalle in Cyanidlösungen [4]). — Es ist dies die durchaus mißlungene Übersetzung einer anderswo erschienenen Arbeit. Vf. gibt eine kurze Übersicht über die Theorien der Elektrochemie und beschreibt seine Methode der Potentialmessung, die sich von der bekannten Bestimmung der EMK gegen eine Normalelektrode nicht unterscheidet. Es wurden die Poten-

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 483—484. — [2]) Daselbst, S. 523—524. — [3]) Gazz. chim. ital. 31, II, 371—395. — [4]) Elektrochem. Zeitschr. 8, 49—58, 75—83, 104—108, 133—135, 159—163, 181—186.

tiale von 41 Metallen und Mineralien gegen KCN-Lsgg. verschiedener Konz. gemessen. Weiter stellt Verf. die Messungen von Oettingen[1]) von Metallen gegen KCN-Lsgg. und dann seine Messungen von Zn, Cu, Au, Ag, Pb, Hg und Fe gegen KCN-Lsgg. von den Konzz. 1, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6} und Wasser tabellarisch zusammen. Die Lsgg. scheinen erst mit Metall gesättigt worden zu sein, was Vf. allerdings nicht direkt sagt, was aber aus einigen Bemerkungen des Vf. hervorgeht. Das ist wesentlich, da das Potential des Metalles gegen eine metallfreie Lösung eine unbestimmte Größe ist. Folgende Tabelle enthält die Messungen:

Konz.	Zn	Cu	Au	Ag	Pb	Hg	Fe
1	+ 0,945	+ 0,930	+ 0,420	+ 0,340	+ 0,200	+ 0,150	— 0,030
10^{-1}	+ 0,870	+ 0,680	+ 0,265	+ 0,195	+ 0,160	+ 0,050	— 0,090
10^{-2}	+ 0,775	+ 0,430	+ 0,090	+ 0,055	+ 0,110	+ 0,040	— 0,120
10^{-3}	+ 0,415	— 0,050	— 0,310	— 0,310	+ 0,070	— 0,190	— 0,130
10^{-4}	+ 0,385	— 0,250	— 0,450	— 0,420	+ 0,050	— 0,590	— 0,140
10^{-5}	+ 0,355	— 0,270	— 0,565	— 0,460	+ 0,040	— 0,600	— 0,150
10^{-6}	+ 0,330	— 0,280	— 0,620	— 0,495	+ 0,040	— 0,635	— 0,160
Wasser	+ 0,280	— 0,320	— 0,720	— 0,570	+ 0,040	— 0,640	— 0,200

Die Mittelwertnahme aus den einzelnen Versuchen ist allerdings nicht immer ganz einwandfrei, immerhin ist obige Tabelle für die technische Elektrochemie wertvoll. Ferner wurde Au gegen KCl und KOH gemessen.

Konz.	1	0,1	0,01	0,001
KCl	— 0,487	— 0,510	— 0,523	— 0,533
KOH	— 0,381	— 0,422	— 0,468	— 0,486

Ferner wurden Lösungsversuche des *Goldes* in KCN gemacht; bis zu etwa 0,00025 n-KCN-Lsg. löst sich kein Au, wenn O_2 abwesend ist. Mit höherer Konz. wächst die Auflösung. Im allgemeinen decken sich die Kurven „Auflösungsgeschwindigkeit/KCN-Konz." und „Potential/KCN-Konz." bei Konzz. über 0,002 sehr gut. Ist O_2 vorhanden, so beginnt die Auflösung bei derselben Konz., wird aber bei höheren Konzz. sehr viel stärker als ohne O_2. Vf. diskutiert seine Befunde mittels der Dissoziationstheorie und findet, daß dieselbe zur Erklärung ausreicht. Die Tatsache, daß Sauerstoff sowohl als O_2, wie auch als Superoxyd die Auflösung beschleunigt, ist bekannt und läßt sich an einer Kette zeigen aus zwei gegeneinander geschalteten Goldelektroden, eine in O_2-freier, die andere in O_2-haltiger KCN-Lsg. Der Strom fließt von der O_2-freien zur O_2-haltigen Lsg. durch die Lsg. Vf. bespricht die theoretischen Arbeiten über Au-Auflösung und schließt sich den Anschauungen von Bodländer[2]) über den Mechanismus der Goldauflösung an. *H. D.*

Arthur Klein. Über die Änderung der freien Energie bei der Bildung einiger schwer löslicher Metallsalze[3]). — Die Arbeit ist ein

[1]) J. Chem. and Metall-Soc. S.-Afrika, Jan. u. Febr. 1899. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 83; JB. f. 1897, S. 992. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **36**, 361—371.

Nr.	Zus. der Kette	Rk. in der Kette	EMK = π bei 0° Volt	$\frac{d\pi}{dT}$	Wärmetönung Q g-Kal.
1.	Pb|$PbCl_2$ + KCl—KBr + $PbBr_2$|Pb	$PbCl_2$ fest + 2KBr gel. = $PbBr_2$ fest + 2KCl gel.	0,0081 bei −0,1°	$-0{,}0_4 93$	3560
2.	Pb|$PbBr_2$ + KBr—KJ + PbJ_2|Pb	$PbBr_2$ fest + 2KJ gel. = PbJ_2 fest + 2KBr gel.	0,0473 „ ± 0,0	$-0{,}0_3 313$	5770
3.	Pb|$PbCl_2$ + KCl—KJ + PbJ_2|Pb	$PbCl_2$ fest + 2KJ gel. = PbJ_2 fest + 2KCl gel.	0,0549 „ − 0,1	$-0{,}0_3 402$	9330
4.	Pb|$PbCl_2$ + KCl—K_2SO_4 + $PbSO_4$|Pb	$PbCl_2$ fest + K_2SO_4 gel. = $PbSO_4$ fest + 2KCl gel.	0,0502 „ − 0,1	$+0{,}0_3 130$	− 2480
5.	Pb|$PbBr_2$ + KBr—K_2SO_4 + $PbSO_4$|Pb	$PbBr_2$ fest + K_2SO_4 gel. = $PbSO_4$ fest + 2KBr gel.	0,0426 „ − 0,1	$+0{,}0_3 199$	− 6040
6.	Pb|PbJ_2 + KJ—K_2SO_4 + $PbSO_4$|Pb	PbJ_2 fest + K_2SO_4 gel. = $PbSO_4$ fest + 2KJ gel. über 8° umgekehrt	−0,0046 „ − 0,2	$+0{,}0_3 514$	− 11810
7.	Cu|CuBr + KBr—KJ + CuJ|Cu	CuBr fest + KJ gel. = CuJ fest + KBr gel.	0,2096 „ − 0,2	$-0{,}0_3 305$	6495
8.	Ag|AgCl + KCl—KBr + AgBr|Ag	AgCl fest + KBr gel. = AgBr fest + KCl gel.	0,1572 „ − 0,1	$-0{,}0_3 241$	4260
9.	Ag|AgBr + KBr—KJ + AgJ|Ag	AgBr fest + KJ gel. = AgJ fest + KBr gel.	0,2141 „ + 16,0	$-0{,}0_3 13$	6310
10.	Ag|AgCl + KCl—KJ + AgJ|Ag	AgCl fest + KJ gel. = AgJ fest + KCl gel.	0,03727 „ + 15,0	$-0{,}0_3 14$	10570

Beitrag zu der derzeit wichtigsten elektrochemischen Aufgabe, der Aufstellung einer möglichst vollständigen Tabelle über die freien Energien von chemischen Rkk. Vf. berechnete aus den EMK-Messungen π bei verschiedenen Temperaturen T die Wärmetönung Q nach der Helmholtzschen Formel (n Wertigkeit der Rk.):

$$\pi = \frac{Q}{n\,23\,079} + T\frac{d\pi}{dT}.$$

Als Elektroden dienten Pb-Amalgam (1 bis 2 Proz. Pb), Cu-Amalgam (3 Proz Cu), Elektrolytsilber; als Elektrolyt die betreffende Metallsalzlsg. in einer Konz. von 0,01 n und mit Zwischenschaltung und Zusatz von 1,0 n-KNO_3, um das Berührungspotential an der Grenze der Fll. auszuschalten. Die Genauigkeit der π-Werte schätzt Vf. auf ± 0,0002 Volt, die des Temperaturkoëffizienten auf ± 0,00001 Volt. Nebenstehende Tabelle enthält die Resultate; der Strom geht in den Ketten von rechts nach links, in Kette 6 über 8° ebenso, unter 8° umgekehrt. Die Werte von Q und $T\frac{d\pi}{dT}$ beziehen sich auf 18,5°; zu beachten ist, daß sämtliche Lsgg. in bezug auf KNO_3 1,0 n waren, und daß alle anderen l. Salze die Konz. 0,01 n hatten (z. B. KCl, KBr, KJ, K_2SO_4 usw.). Die Übereinstimmung der so gefundenen Werte der Wärmetönung Q mit den aus der Thermochemie bekannten Zahlen ist bei *Bleisalzen* mangelhaft. Wahrscheinlich sind aber letztere falsch, was Ostwald schon früher aus anderen Gründen vermutet hatte. Daß der Verlauf der Rkk. ein anderer ist, als in der Tabelle angegeben, hält Vf. nicht für wahrscheinlich. Interessant sind die dem Berthelotschen Prinzip widersprechenden Rkk. 4 und 5, sowie die bei 8°

sich umkehrende Rk. 6. Die EMK der Kette 6 ist bei $8^0 = 0$ und die Wärmetönung $Q = -T \frac{d\pi}{dT}$. *H. D.*

Cl. Immerwahr. Beiträge zur Kenntnis der Löslichkeit von Schwermetallniederschlägen auf elektrochemischem Wege [1]). — Verfasserin ermittelte die Löslichkeit vieler Schwermetallsalze, indem sie diese durch Fällung erzeugte, das Fällungsmittel im Überschuß hinzufügte und nun das Potential des betreffenden Metalles gegen diese Lsg. maß. Schaltet man die Elektrode gegen das gleiche Metall in einer Lsg. von bekannter Ionenkonz., so liefert die Ausrechnung nach der Nernstschen Formel die Metallionenkonz. in der untersuchten Lsg. Um hieraus die Löslichkeit zu erhalten, muß man die Konz. des betreffenden Anions in der Lsg. kennen, die sich aber leider oft nicht ermitteln läßt, z. B. wo es sich um Sulfide und Oxyde handelt, da man ein sicheres Mittel zur Bestimmung der Ionenkonzz. von O''- und S''-Ionen nicht kennt. Für die chemische Analyse kommt es ja auch meist nur auf die Kenntnis der Löslichkeit in Gegenwart des Fällungsmittels an; der Überschuß des letzteren wurde zu 0,05 n gewählt. In manchen Fällen tritt zeitliche Änderung der Ionenkonzz. ein. Wird das gefällte Salz scheinbar zeitlich unlöslicher, nimmt also die Potentialdifferenz gegen die andere Elektrode zu, so hat man es wohl meist mit einem Unlöslicherwerden durch Zusammenballen des Niederschlages zu tun. Chromate scheinen unbeständig zu sein und dadurch veränderliche Werte zu geben. Verschiedene Resultate bei Parallelversuchen erhält man, wenn der Niederschlag kein einheitliches Salz ist. Zuweilen tritt auch H_2-Entw. ein, wenn die Löslichkeit so klein ist, daß dadurch das Potential des Metalles positiver wird als das Entladungspotential des H in gleicher Lsg. — Vfin. bestimmte Löslichkeiten verschiedener Salze der Metalle $Hg^{\cdot}$, $Cu^{\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$ und $Zn^{\cdot\cdot}$. Die Salze aller 5 Metalle werden schwerer l. in der Reihenfolge: Chromat, Phosphat, Carbonat, Cyanid, Sulfid; bei den Halogensalzen ist die Reihenfolge: Chlorid, Bromid, Jodid, wie folgende Tabelle zeigt, in der die Salze nach abnehmender Löslichkeit geordnet sind; bei ll. Salze bildenden Metallen wird die Reihenfolge der Haloide umgekehrt.

$Hg^{\cdot}$	$Cu^{\cdot}$	$Cu^{\cdot\cdot}$	$Pb^{\cdot\cdot}$	$Cd^{\cdot\cdot}$	$Zn^{\cdot\cdot}$
CrO_4	CO_3	Cl	Cl	Cl	J
PO_4	OH	Br	Br	Br	Br
CO_3	O	J	SCN	J	Cl
Cl	CN	SCN	CrO_4	CrO_4	PO_4
SCN	S	—	J	PO_4	OH
Br	—	—	PO_4	OH (?)	CO_3
O	—	—	CO_3	CO_3	CN
J	—	—	CN	CN	S
CN	—	—	OH	OH (?)	—
S	—	—	S	S	—

Die Reihenfolge wird eine der Abegg-Bodländerschen Elektroaffinitätstheorie entsprechende, wenn man die Salze verschiedener Metalle

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 477—483.

mit gleichem Anion betrachtet; die Löslichkeit nimmt mit abnehmender Elektroaffinität der Metalle ab. Überhaupt scheint die Löslichkeit das Prod. des Zusammenwirkens je einer Eigenschaft der das Salz zusammensetzenden Ionen zu sein, wahrscheinlich ihrer Affinität. *H. D.*

Cl. Immerwahr. Berichtigung [1]). — Die Differenz zwischen den von Verfasserin und Luther [2]) beobachteten Potentialen erklärt sich quantitativ daraus, daß bei den Messungen an Cuprosalzen versehentlich für die Konz. der überschüssigen HCl, d. h. des überschüssigen Fällungsmittels, 0,1 statt 0,05 n angegeben wurde. *H. D.*

Max Oker-Blom. Eine elektrometrische Methode, sehr kleine Mengen von Elektrolyten, deren Ionen verschieden rasch wandern, nachzuweisen [3]). — Die Kette Hg | 0,1 n-KCl | 0,000 01 n-NaCl | 0,1 n-NaCl | 0,1 n-KCl | Hg besitzt die EMK — 20 Millivolt; schaltet man zwischen die NaCl-Lsgg. mit Hilfe eines Fließpapierstreifens einen Tropfen einer Milchsäure- oder KH_2PO_4-Lsg. in steigender Konz. ein, so nimmt die EMK bei den größeren Verdünnungen erst allmählich ab, um zwischen der Verdünnung von 0,001 n und 0,01 n des eingeschalteten Stoffes ihr Zeichen zu wechseln und bei den Konzz. 0,1 n bis 1,0 n die Werte + 49 bis 78 bzw. + 37 bis 54 Millivolt anzunehmen. Wegen der verschieden großen Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen $Na^{\cdot}$ und Cl' verwendet man als Ableitungsfl. besser KCl-Lsgg. Die Berührungsfläche zwischen zwei sehr verschieden konz. Lsgg. desselben Stoffes ist somit sehr geeignet, elektromotorische Kräfte entstehen zu lassen, wenn sie auch mit recht kleinen Mengen eines Elektrolyten, dessen Ionen verschieden rasch wandern, verunreinigt wird. Die Anordnung stellt daher ein sehr empfindliches „Ketteninstrument" zur elektrometrischen Entdeckung kleiner Mengen solcher Elektrolytlsgg. dar. Als Beispiel für die große Empfindlichkeit der Kette sei erwähnt, daß weniger als 0,000 01 g HCl, 0,000 03 g Milchsäure und 0,000 05 g KH_2PO_4 einen deutlichen Ausschlag des Elektrometers ergeben. Bestehen die an die Zwischenlsg. angrenzenden Kettenglieder aus verschieden konz. Lsgg. von Nichtelektrolyten, z. B. Mannit, so treten ebenfalls beträchtliche elektromotorische Kräfte auf. Der Einfluß der Konz. der angrenzenden Zwischenglieder auf die EMK der Fl.-Kette scheint von den mit der Konz. der Lsgg. wachsenden Reibungswiderständen herzurühren, welche diese den einwandernden Ionen der Zwischenlsg., z. B. HCl, darbieten. Beim Diffundieren wird das voranrückende H-Ion in das kleinere Widerstände darbietende verdünntere Kettenglied mit einem größeren Vorsprung vorangeeilt sein, als dies im konzentrierteren Kettengliede der Fall sein wird. Das H-Ion erteilt daher sein positives Potential der verdünnteren Lsg., während die konzentriertere das Zeichen des langsamer wandernden Ions erhält. *E. S.*

B. Suchy. Über pyrochemische Daniellketten [4]). — Hauptzweck der Arbeit ist, zu prüfen, ob die Differenz zweier Ketten des Typus Metall I | geschmolzenes Metallsalz I | Chlor, Metall II | geschmolzenes Metallsalz II | Chlor dieselbe ist wie die EMK der Kette Metall I | Metall-

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 621. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 36, 385; vgl. diesen JB., S. 105. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 37, 665—672. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 27, 152—198.

salz I—Metallsalz II | Metall II. Ist das nicht der Fall, so muß an der Berührungsstelle der beiden geschmolzenen Metalle eine Potentialdifferenz vorhanden sein, über die Vf. Schlüsse aus seinen Messungen zu ziehen sucht. Ferner will Vf. aus den Messungen Schlüsse über die Ionenkonz. der Metalle in ihren geschmolzenen Salzen ziehen. Beide Absichten setzen aber die Annahme voraus, die Vf. auch bei der Ableitung der benutzten Formeln macht, daß die Lösungstension des Chlors bzw. der Metalle unabhängig ist von der Natur des Elektrolyten, z. B. die des Cl_2 gegen geschmolzenes $PbCl_2$ und geschmolzenes AgCl dieselbe. Das ist aber nicht richtig. Überhaupt ist die Anwendbarkeit der Nernstschen Formel auf diese Elemente nicht bewiesen, sie gilt in ihrer einfachen Form nur für einfache wäss. Lsgg., wo die Gasgesetze gelten; in geschmolzenen Salzen, bei denen wir über Natur und Konz. der Ionen, über Polymerisation usw. nichts wissen, müßte ihre Anwendbarkeit erst bewiesen werden. Die theoretischen Folgerungen also, die Vf. aus seinen im übrigen wertvollen Messungen zieht, sind stark anfechtbar. Hierzu gehört auch die Berechnung des Dissoziationsgrades des geschmolzenen AgCl aus Potentialmessungen. Er findet

bei der Temperatur	520°	640°	730°
Selbstdissoziation	17	28	60 Proz.

Die Zahlen sind gewonnen durch Vergleich der EMK der Ketten Pb | $PbCl_2$ | AgCl gel. in KCl + LiCl | Ag und Pb | $PbCl_2$ | AgCl | Ag. Dabei ist die Annahme gemacht, daß Ag gegen AgCl dieselbe Lösungstension hat wie gegen KCl + LiCl, was nach obigem nicht richtig ist, und ferner, daß in einer 0,035 n-Lsg. von AgCl in KCl + LiCl das AgCl vollkommen dissoziiert sei, was dem Vf. „im Vergleich zu wäss. Lsg. einigermaßen berechtigt erscheint", was aber unberechtigt ist. — Gefunden wurden folgende Temperaturformeln für die EMK von Ketten:

Kette	
Pb | $PbCl_2$——AgCl | Ag	$E_t = 0{,}349 - 0{,}000361\,(t - 520°)$
Pb | $PbCl_2$——LiCl + KCl——AgCl | Ag	$E_t = 0{,}339 - 0{,}000357\,(t - 520°)$
Zn | $ZnCl_2$——$PbCl_2$ | Pb	$E_t = 0{,}276 - 0{,}000096\,(t - 520°)$
Zn | $ZnCl_2$——AgCl | Ag	starke Änderung des Temperaturkoëffizienten mit der Temperatur
Zn | $ZnCl_2$ | Cl_2	$E_t = 1{,}662 - 0{,}000751\,(t - 430°)$
Ag | AgCl | Cl_2	keine Konstanz des Temperaturkoëffizienten.

Allgemein ergab sich, daß die oben genannte Hauptfrage der Arbeit zu verneinen ist. Die Übereinstimmung der gemessenen Potentiale mit anderen Messungen von Lorenz und seinen Schülern [1]) ist gut, nicht aber mit den Messungen von Garrard [2]) und von Weber [3]). Aus allen diesen Messungen erhält man trotz der verschiedenen Temperaturkoëffizienten mittels der Helmholtz-Gibbsschen Gleichung dieselbe Wärmetönung für die Bildung der Chloride; diese Formel ist also nicht empfindlich genug für die Beurteilung der Richtigkeit solcher Messungen. *H. D.*

W. Jäger. Über die Unregelmäßigkeit Westonscher Cadmiumelemente mit 14,3 prozentigem Amalgam bei 0° [4]). — Im vorigen Jahre

---

[1]) Czepinski, Zeitschr. anorg. Chem. **19**, 208; JB. f. 1899, S. 204. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **21**, 305; JB. f. 1899, S. 205 f. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **25**, 273. — [4]) Ann. Phys. [4] **4**, 123—136.

hat Cohen Zweifel an der Brauchbarkeit des Weston-Cadmiumelementes veröffentlicht [1]). Gegen diese Zweifel wendet sich Vf. Unterhalb 10° geben allerdings die Elemente unregelmäßige Werte, die sich aber nicht, wie beim Clarkelement, zu zwei Kurven vereinigen lassen, einer für den stabilen, die andere für den instabilen Zustand des Clarkelementes. Die Ursache der Unregelmäßigkeit ist unbekannt, jedenfalls beruht sie nicht, wie die des Clarkelementes, auf der Umwandlung des normalen Sulfathydrats in ein anderes. Oberhalb 10° dagegen ist, entgegen den Angaben von Cohen, das Cadmiumelement mit 14,3%igem Amalgam durchaus zuverlässig. Unter 10° soll man es aber nicht gebrauchen. Im übrigen enthalten die neuen in den Handel kommenden Elemente nur 12%iges Amalgam, und für diese kommen oben genannte Unregelmäßigkeiten gänzlich, auch unter 10°, in Wegfall. *H. D.*

W. Jäger und St. Lindeck. Untersuchungen über Normalelemente, insbesondere über das Westonsche Cadmiumelement [2]). — Vff. bestätigen die Bemerkungen des vorigen Referates durch ausgedehnte Messungen an älteren Elementen. Aus allen seit 1896 gemachten Messungen ergibt sich:

Clark 0°/Cadmium 20° . . . . . = 1,42280
Clark 15°/Cadmium 20° . . . . . = 1,40669
Clark 0° minus Clark 15° . . . = 0,01641.

Die Abweichungen betragen nicht mehr als 0,0001 Volt. Cadmiumelemente von 14,3%igem Amalgam gehorchen oberhalb 10°, solche von 12 bis 13%igem Amalgam von 0° ab aufwärts der Temperaturformel: $E_t = 1,0186 - 0,000038\,(t-20) - 0,00000065\,(t-20)^2$ Volt. Auch die Temperaturformel des Clarkelementes hat sich wieder bestätigt. Vff. schließen mit dem Ausspruch, daß das Westonsche Cadmiumelement in hervorragender Weise als Normalelement geeignet ist. *H. D.*

H. T. Barnes. Eine hermetisch verschlossene Form des Clark-Normalelementes [3]). — Hierüber wurde bereits berichtet [4]). *H. D.*

E. Bose. Kompensationsmethode für kleine elektromotorische Kräfte [5]). — Vf. beschreibt eine einfache Meßanordnung, die der bekannten Kompensationsmethode gleicht, nur daß man nicht wie dort das Potential aus den Widerständen berechnet in dem Augenblick, wo durch das zu messende Element kein Strom mehr fließt, sondern das Potential mit einem Millivoltmeter mißt. Die Messung kommt also auf eine direkte Ablesung mit dem Voltmeter hinaus, indem das zu messende Element gleichzeitig auf irgend eine Weise stromlos gemacht wird. In einer zweiten Methode liegt das Element an einem sehr kleinen bekannten Widerstand, durch den ein so abgepaßter Strom hindurchgeschickt wird, daß es selbst stromlos wird. Die Stromstärke durch den Widerstand wird auf beliebige Weise, z. B. durch ein Millivoltmeter, das an die Enden eines bekannten Widerstandes angeschlossen ist, gemessen. *H. D.*

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 160; Zeitschr. physik. Chem. 34, 620; JB. f. 1900, S. 110. — [2]) Zeitschr. Instrumentenk. 21, 33—49, 65—80; Ann. Phys. [4] 5, 1—50, 123—136; Zeitschr. physik. Chem. 37, 641—664. — [3]) Physik. Zeitschr. 2, 52. — [4]) Vgl. Physic. Rev. 10, 268—276; JB. f. 1900, S. 111. — [5]) Physik. Zeitschr. 2, 152.

St. Lindeck. Über eine bequeme Kompensationsmethode für kleine elektromotorische Kräfte [1]). — Vf. weist darauf hin, daß die von Bose beschriebene Kompensationsmethode (voriges Referat) bereits seit Jahren in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt gebraucht wird und auch schon mehrfach beschrieben wurde [2]). *H. D.*

F. Dolezalek und R. Gahl. Über den Widerstand von Bleiakkumulatoren und seine Verteilung auf die beiden Elektroden [3]). — Nach der Methode von Nernst und Haagn [4]), etwas für den vorliegenden Zweck abgeändert, mit der man den Widerstand von Elementen während des Stromdurchganges messen kann, fanden Vff., daß bei einer Säuredichte von 1,18 bei 17⁰ der Widerstand einer Großoberflächenplatte nur $^1/_5$ bis $^1/_6$ des an sich bereits geringen Gesamtwiderstandes des Akkumulators ausmacht. Der Widerstand ändert sich aber während der Entladung des Akkumulators, nimmt zuerst langsam, dann schnell zu. Dieser Verlauf des Widerstandes wurde an verschiedenen Platten, an Masseplatten, an Masseplatten mit Kern und an Großoberflächenplatten genauer verfolgt. Die Resultate sind übersichtlich in Kurven wiedergegeben. An der Widerstandszunahme beteiligt sich die negative Platte fast gar nicht, solange die Entladungsstromstärke nicht den normalen, vorgeschriebenen Wert wesentlich übersteigt, so daß der oben geschilderte Verlauf des Gesamtwiderstandes ganz das Verhalten der positiven Platte wiedergibt. Sulfatisierung erhöht den Widerstand, aber hauptsächlich ist die Widerstandszunahme auf dieselbe Ursache zurückzuführen, die den bekannten anomalen EMK-Abfall bei Entladung mit zu großer Stromdichte veranlaßt. In den Poren bildet sich gemäß der Akkumulatorrk. verd. Säure, die sich durch Diffusion nur langsam mit der Säure außerhalb der Platten ausgleicht und schlechter leitet als jene. Nach der Entladung tritt ein ähnlicher Erholungsvorgang ein, wie für die EMK. Der Widerstand nimmt in der Ruhe also von selbst wieder ab, und zwar zeitlich derart, daß an der Diffusion als Ursache nicht zu zweifeln ist. Bei der Ladung nimmt der Widerstand ab, bei einer ausgeruhten Platte aber nur noch wenig. Beachtenswert ist, daß die am Schluß der Ladung eintretende Gasentw. keinen Einfluß auf den Widerstand hat, der dort auftretende Spannungsanstieg also nicht, wie es wohl geschehen ist, einer Widerstandsvermehrung zugeschrieben werden kann. Überhaupt sind alle diese Widerstandsänderungen bei Ladung und Entladung sehr klein, und die durch sie veranlaßte Änderung des Spannungsverlustes in der Zelle kommt gegen die viel größere EMK-Änderung infolge der Konzentrationsänderungen gar nicht in Betracht. *H. D.*

E. Abel. Beitrag zur Theorie des Akkumulators [5]). — Nach Le Blanc ist der Vorgang an der PbO_2-Elektrode des Bleiakkumulators als eine reversible Umladung von $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$- zu $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen aufzufassen. Wenn man sich diese Abladung so verlaufend denkt, daß erst $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ zu Blei entladen und dieses dann wieder zu $Pb^{\cdot\cdot}$ aufgeladen wird, so kann man aus den Energien der einzelnen Vorgänge eine Energiegleichung

[1]) Physik. Zeitschr. **2**, 217. — [2]) Zeitschr. f. Instrumentenk. **19**, 249 (1899); **20**, 285 (1900). — [3]) Zeitschr. Elektrochem. **7**, 429—433, 437—441. — [4]) Daselbst **2**, 493. — [5]) Daselbst **7**, 731—733.

für den Gesamtvorgang erhalten. Unter Berücksichtigung dessen, daß ein Gleichgewicht nach der Formel $2\,Pb^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + Pb$ an der Bleischwammelektrode herrscht, gewinnt man für die Akkumulatorrk. die Formel $E = \frac{RT}{2}\, ln\, \frac{[Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}]_1}{[Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}]_2}$. $Pb_1^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ ist die Konz. der $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen an der PbO_2-Elektrode, $Pb_2^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ die obigem Gleichgewicht entsprechende Konz. an der Bleischwammplatte. Das Ganze ist also eine Konzentrationskette in bezug auf $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen. Aus der EMK des Akkumulators von 2 Volt ergibt sich das Verhältnis der beiden Konzz. zu $1 : 10^{69}$; diese Zahl gibt zu Bedenken Anlaß; denn die im Maximum mögliche $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Konz. ist an sich schon sehr klein, weil sonst wegen des hohen Oxydationspotential des $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ dieses sich spontan zersetzen würde. *H. D.*

C. J. Reed. Gaspolarisation in Bleiakkumulatoren [1]). — Vf. wendet sich gegen die Anschauungen von Nernst und Dolezalek [2]), wonach es nur der Überspannung der H_2-Entw. am Pb zu verdanken ist, daß der Pb-Akkumulator sich laden läßt, ohne daß starke H_2-Entw. eintritt. Folgende Sätze stellt Vf. dagegen auf: 1. H_2 läßt sich aus verd. H_2SO_2 schon unter 0,5 Volt an Pb-Elektroden in unbegrenzter Menge elektrolytisch abscheiden. 2. Einen dauernden Strom erhält man an Pb-Elektroden schon unterhalb 0,01 Volt. 3. Die Ggw. von $PbSO_4$ in der Lsg. oder an den Elektroden ist dazu nicht nötig. 4. Die zur Ladung nötige Spannung hat keinerlei Beziehung zur Entw. von H_2 oder O_2, auch ist sie nicht abhängig von der Okklusion der Gase im Blei. 5. Der bei der erwähnten Spannung stattfindende Vorgang besteht in einer Pb-Auflsg. zu $PbSO_4$ und H_2-Entw. an der Kathode. Ist die Oberfläche mit $PbSO_4$ bedeckt, so kann Aufoxydieren desselben zu PbO_2 stattfinden; bei weiterer Elektrolyse kann O_2, O_3, H_2O_2, $H_2S_2O_8$ usw. entstehen. — Zum Beweis für Satz 1 schaltet Vf. eine negative geladene Akkumulatorplatte gegen einen Pb-Draht und bekommt mit 0,5 Volt an letzterem H_2. Das ist aber ein Beweis für die Überspannung; denn nimmt man platiniertes Pt statt des Pb-Drahtes, so bekommt man H_2 nicht nur ohne Verbrauch von 0,5 Volt, sondern mit Gewinn von 0,3 Volt. Durch ebensowenig stichhaltige Experimente sucht Vf. auch die anderen Sätze zu beweisen. *H. D.*

Jacob Myers in Hoorn, Holland. Herstellung von Sammlerplatten durch Pressen von nassem Bleischwamm. [D. R.-P. Nr. 116923] [3]). — Die aus völlig oxydfreiem *Pb-Schwamm* hergestellten Platten werden bis zu einer D. = 4 zusammengepreßt, sodann in O-freier Atm. getrocknet, alsdann bis zu einer D. = 7,75 zusammengepreßt und mit einem Pb-Rahmen umgossen. *Gthr.*

Axel Poetzold in Kopenhagen. Verfahren zur Herstellung von Akkumulatorplatten. [D. R.-P. Nr. 122884] [4]). — Ein *Pb-Gitter* wird mit einer Mischung von *Bleiglätte* und *Mennige*, die mit einer Lsg. von Katechu und Walrat in Glycerin angerührt ist, ausgefüllt und einer starken Pressung unterworfen. *Gthr.*

Sächsische Akkumulatorenwerke, A.-G. in Dresden-A. Formationsverfahren für positive Polelektroden elektrischer Sammler ohne

---

[1]) J. physic. Chemistry 5, 1—16. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 6, 549; JB. f. 1900, S. 472. — [3]) Patentbl. 22, 195. — [4]) Daselbst, S. 1271.

Pastung. [D. R.-P. Nr. 124 787][1]). — Die *Pb-Platten* werden in verd. H_2SO_4 der Wirkung des elektrischen Stromes bis zur Bildung einer *PbO_2-Schicht* unterworfen, ausgewaschen und in ein W.-Bad, das mit $^1/_{10}$ Vol.-Proz. HNO_3 angesäuert ist, eingetaucht, bis die braunen Platten grau geworden sind. Nach sorgfältigem Waschen werden die Platten wiederholt der gleichen Behandlung unterworfen, bis sie die gewünschte Kapazität erlangt haben. *Gthr.*

C. Heim in Hannover. Verfahren, beim Betriebe die Kapazität von elektrischen Bleisammelbatterien erheblich zu steigern. [D. R.-P. Nr. 118666][2]). — Durch *Erwärmung* der Batteriezellen während des Ladens und Entladens wird die Kapazität der *Bleisammelbatterien* erhöht. *Gthr.*

Pascal Marino in Brüssel. Erregerflüssigkeit für Bleiakkumulatoren. [D. R.-P. Nr. 116456][3]). — Die Erregerflüssigkeit besteht aus *Phosphorsäure* oder einer anderen durch Verb. des P mit O gebildeten Säure, welcher in kleinen Mengen *unterphosphorige Säure* zugesetzt wird, um eine vollständige Reduktion des im Elektrolyten vorhandenen PbO_2 herbeizuführen. *Gthr.*

Pascal Marino in Brüssel. Elektrischer Sammler mit dicht übereinander liegenden, durch poröse Isolationsplatten voneinander getrennten Elektroden. [D. R.-P. Nr. 121340][4]). — Die durch poröse Isolationsplatten getrennten, übereinander liegenden *Elektroden* bilden einen Stapel, der von hohlen Cylindern oder Prismen aus Holzkohle von einem Ende zum anderen durchzogen wird. Durch diese gelangt der Elektrolyt zu den Elektroden. Die sich etwa bildenden Gase können durch die Holzkohlencylinder leicht nach außen gelangen. Nach einem Zusatzpatent [D. R.-P. Nr. 122148][5]) können die hohlen Holzkohlencylinder durch volle Cylinder oder Prismen aus Holzkohle ersetzt werden. *Gthr.*

Christian Pedersen Kjaer in Zehdenick. Schutzhülle aus Torf für Sammlerelektroden. [D. R.-P. Nr. 122146][6]). — Zu lockerer Wolle verarbeitete, von Torfmoos und Verunreinigungen befreite *Torffaser* wird in 40%iger H_2SO_4 unvollständig verkohlt, mit W. ausgewaschen, getrocknet, gewalkt und unter Druck zwischen beheizten Platten zusammengepreßt. Vor dem Einbau werden die Platten bzw. Schutzhüllen in H_2SO_4 aufgeweicht, wodurch sie aufquellen und elastisch werden. *Gthr.*

Carl Stoll in Dresden-N. Elektrischer Sammler, in welchem die Elektroden elastisch aufgehängt sind. [D. R.-P. Nr. 122147][7]). — Die *Elektroden* hängen in elastischen Ringen oder Bändern aus nicht leitendem Stoff, z. B. Gummi. *Gthr.*

St. v. Laszczynski. Neuere Arbeiten über Sammler aus anderen Metallen als Blei[8]). — Vf. beschreibt Messungen und macht Betrachtungen über Nichtbleiakkumulatoren, besonders über die von Michalowsky[9]) beschriebene Kombination Zink | alkalische Zinkatlsg. | Nickelsuperoxyd. Nach seinen Versuchen sind das *Nickelsuperoxyd* und

[1]) Patentbl. 22, 1548. — [2]) Daselbst, S. 575. — [3]) Daselbst, S. 31. — [4]) Daselbst, S. 920. — [5]) Daselbst, S. 1144. — [6]) Daselbst, S. 1143. — [7]) Daselbst, S. 1144. — [8]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 821—827. — [9]) D. R.-P. Nr. 112351 (1899) und 127662 (1900).

sein Reduktionsprodukt $Ni(OH)_2$ absolut unlöslich im Elektrolyten. Der Temperaturkoëffizient des Akkumulators scheint klein zu sein. Nach Michalowsky wird eine Ni-Legierung aus einer Lsg., die noch Zn und Fe enthält, auf Drahtnetzen niedergeschlagen und das Fremdmetall herausgelöst. Die so gewonnene poröse Nickelelektrode hat nach den Versuchen des Vfs. eine Kapazität von 25 Ampèrestunden pro Kilo bei einer Entladestromstärke von 20 Amp., also doppelt so viel Kapazität als der Bleiakkumulator; der Preis des Ni ist 6mal so hoch als der des Pb. Die Hauptschwierigkeit liegt in der Beschaffung einer geeigneten negativen Elektrode, denn Zn erfordert eine zu große Elektrolytmenge wegen der Schwerlöslichkeit des Zinkats, während Fe keine genügend konstante Spannung gibt; darüber läßt sich wohl streiten. Die EMK des obigen Akkumulators berechnet sich zu 1,84 Volt, die mittlere Entladespannung beträgt 1,60 Volt. Für Transportzwecke ist der Akkumulator weniger geeignet, weil er ziemlich große Elektrolytmengen erfordert, die ein zu großes Gewicht haben würden; dafür eignet sich der *Jungnerakkumulator* besser, bei dem Cu- bzw. Ag-Superoxyd verwendet ist. $KHCO_3$ als Elektrolyt ist nicht geeignet, weil das Ni darin nicht unl. genug ist. *H. D.*

Georges Rosset. Über ein galvanisches Element mit einem Depolarisator, der durch freiwillige Oxydation mittels Luftsauerstoff regenerierbar ist[1]). — Die Anode ist Zn, der Elektrolyt NH_4Cl, der Depolarisator Cupriammoniumoxyd. Die Rk. des Elementes ist nach Vf. folgende. Das Zn soll H_2 entwickeln, und dieser nach der Formel $2\,CuO_2(NH_4)_2 + H_2 = Cu_2O_2(NH_4)_2 + 2\,NH_4OH$ oxydiert werden, wobei sich Ammoniak bildet. Man nimmt natürlich besser eine direkte Oxydation des Zn an. Das Cuprosalz steigt an die Oberfläche, wird dort durch die Luft oxydiert und sinkt dann wieder unter. Schließt man die Luft ab, so sinkt die EMK, die sonst 1,1 bis 0,8 beträgt, schnell. Bei zu starker Stromentnahme erhält man metallisches Cu, doch schadet das dem Element nicht. Ein Diaphragma trennt die beiden Elektrodenfll.; um die Diffusion des Cu zur Zn-Elektrode sicher zu verhindern, wird in dem Diaphragma noch eine Ferrocyankupfermembran erzeugt. *H. D.*

Alexis Turnikoff und Graf Anatole von Nesselrode in Maratow, Rußland. Regenerierbares Zink-Kohle-Element. [D. R.-P. Nr. 122270][2]). — Die *Kohlenelektrode* ist von einem durch ein Gewebe zusammengehaltenen Depolarisator umgeben, der aus einem Gemisch von *Graphit* und einem *Permanganat* besteht und mit einer Lsg. getränkt ist, die aus $KClO_3$ und *Formaldehyd* sich zusammensetzt. *Gthr.*

Carl Kaiser in Heidelberg. Galvanisches Element. [D. R.-P. Nr. 115753][3]). — Das Element unterscheidet sich von dem des Hauptpatentes [D. R.-P. Nr. 114740][4]) dadurch, daß an Stelle von Eisenoxydhydrat in Aluminiumchlorid gelöstes *Aluminiumhydroxyd* als Depolarisator benutzt wird. *Gthr.*

V. Ludvigsen in Kopenhagen. Positive Polelektrode für galvanische Elemente. [D. R.-P. Nr. 124785][5]). — Die Hülle, von welcher

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 25, 541—543. — [2]) Patentbl. 22, 1102. — [3]) Daselbst, S. 8. — [4]) Daselbst 21, 1512. — [5]) Daselbst 22, 1629.

die um den Kohlenkern angeordnete Depolarisationsmasse umgeben ist, besteht aus *Schilfgeflecht*. *Gthr.*

Eduard Jordis. Über die Behandlung von Cupronelementen [1]. — Vf. bespricht die Cupronelemente, wie sie von der Firma Umbreit und Matthes in Leipzig geliefert werden. Vf. gibt einige praktische Winke für die Schaltung und bespricht die Regenerierung. Wo keine Akkumulatoren verwendet werden können, arbeiten die Cupronelemente nicht wesentlich teurer als andere Elemente, sind aber jedenfalls viel bequemer. *H. D.*

Elektrochemie. Elektrolyse.

W. Nernst und E. H. Riesenfeld. Über elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel [2]. — Schichtet man auf den Boden eines U-Rohres eine Lsg. von KJ in Phenol und darüber in beide Schenkel wäss. KJ-Lsg., so verursacht ein hindurchgeschickter Strom Konz.-Änderung an den Grenzflächen, die sich aus den Überführungszahlen in beiden Lsgg. berechnen läßt. Umgekehrt gibt die Bestimmung der Konz.-Änderung einen Wert für die Überführungszahl in der Phenollsg., wenn man die in der wäss. Lsg. kennt. Benutzt man farbige Lsgg., z. B. KJ_3, so kann man die Konz.-Änderung sehen und danach sofort angeben, in welchem Lösungsmittel die Überführungszahl größer ist. So haben $K_2Cr_2O_7$, $Fe(SCN)_3$ und o-Nitrophenol eine kleinere Überführungszahl in Phenol als in W., umgekehrt KJ_3, Benzopurpurin und andere. Wegen des Verteilungsgleichgewichtes stellt sich die gleiche Konz. in W. ein, wie an der betreffenden Seite der Phenollsg., so daß die Bestimmung der KJ-Menge in W. genügt. Der Theorie entsprechend ist die Überführungszahl unabhängig von Konz., Länge der Phenolschicht und Versuchsdauer. Die Überführungszahl des K-Ions in der Phenol-KJ-Lsg. ist 0,81. *H. D.*

E. H. Riesenfeld. Über elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel [3]. — (Vgl. voriges Referat.) *H. D.*

Max Frank. Die Elektrolyse, ein endothermischer Prozeß von der allergrößten praktischen Bedeutung [4]. — Der Aufsatz schließt an einen vorhergehenden „*Über das natürliche Prinzip der Elektrisierung*" an, in welchem Vf. eine Theorie aufstellt, die, wie er sagt, vor der Nernstschen den Vorzug hat, daß sie auf keinen Fall mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik in Übereinstimmung ist. In der vorliegenden Arbeit gelangt Vf. denn auch zu der Anschauung, daß das galvanische Element ein Perpetuum mobile zweiter Art ist, zu dessen Arbeitsfähigkeit die Wärmetönung der Rk. in keiner Beziehung steht, und mit dem man fortwährend die Wärme der Umgebung in Arbeit umwandeln kann. Da die bekannten Elemente hierzu nicht geeignet sind, beschreibt Vf. andere, die Obiges leisten würden, wenn „dies oder das so oder so" wäre. Probiert sind sie also nicht. Für die Ungültigkeit des zweiten

---

[1] Zeitschr. Elektrochem. 7, 469—471. — [2] Göttinger Nachrichten 1901, S. 54—61. — [3] Zeitschr. Elektrochem. 7, 645—648. — [4] Elektrochem. Zeitschr. 8, 86—91.

Hauptsatzes führt Vf. Beispiele an, welche zeigen, daß er selbst weder diese Beispiele, noch den zweiten Hauptsatz verstanden hat. *H. D.*

Antonio Bartorelli. Über das Verhalten des Aluminiums als Elektrode [1]). — Vf. hat die bekannte Beziehung zwischen Polarisation, EMK und Stromstärke etwas anders als gewöhnlich mathematisch eingekleidet und benutzt seine Formeln, um das Verhalten von Al-Elektroden (andere Elektrode Pt, Elektrolyt 5 Proz. H_2SO_4) zu beschreiben. Bei kleinen Stromdichten ist die Polarisation negativ (die Elektrode wirkt elektromotorisch), bei größeren wird sie positiv; der Durchgang durch den Nullwert liegt bei etwa 0,0025 Amp./qcm. Von 0,004 Amp./qcm ab gehorcht der Vorgang der Formel $E = \frac{J}{a + bJ}$, worin E die Spannung, J die Stromstärke, $a = 2.10^{-4} s$ (s ist der Querschnitt der Elektroden) und $b = 4.10^{-2}$ ist. Weiter ergab sich, daß der Widerstand der Zelle mit dem Steigen der Stromdichte abnimmt, daß er unabhängig ist von der Entfernung der Elektroden und umgekehrt proportional ihrem Querschnitt. Die Polarisation hängt allein von der Stromdichte ab und nimmt mit ihr zu, zuerst schnell, dann langsamer und einem Endwert zustrebend. Der Widerstand liegt vollkommen in der Oberfläche der Elektroden, so, daß derjenige des Elektrolyten ganz zurücktritt. Bei kleineren Elektrolysierspannungen überwiegt der Einfluß des Oberflächenwiderstandes, bei großen Spannungen tritt er zurück und die Polarisation überwiegt. *H. D.*

P. Schönherr. Zur Kenntnis der Polarisationskapazität des blanken Platins [2]). — Macht man die wahrscheinliche Annahme, daß die Polarisation des Pt dadurch zustande kommt, daß dieses sich mit Gasen belädt, so ist auch anzunehmen, daß sich die Polarisationskapazität für Wechselstrom erhöht, wenn im Elektrolyten oder in der Elektrode Gase zugegen sind. Das bestätigt sich. An der Luft mit O_2 gesättigte Pt-Elektroden büßen beim Stehen in gasfreiem Elektrolyten von ihrer Kapazität ein, weil O_2 fortdiffundiert (z. B. in einem Versuch in 72 Stdn. 40 Proz.). Noch stärker sinkt die Kapazität, wenn man erwärmt und und wieder abkühlen läßt (über 70 Proz.). Durch anodische Polarisation erreicht man wieder den ursprünglichen Wert, auch Glühen in der O_2-Atm. erhöht die Kapazität wieder. Die Polarisierbarkeit durch Wechselstrom nimmt mit wachsender Schwingungsdauer des Stromes zu, d. h. die Kapazität nimmt ab, sowohl bei platiniertem wie bei blankem Platin. *H. D.*

H. Warburg. Über die Polarisationskapazität des Platins [3]). — Vf. stellt theoretische Betrachtungen zu der Arbeit von Schönherr (voriges Referat) an. Sieht man davon ab, daß die polarisierenden Gase aus der Oberfläche des Pt durch Diffusion fortwandern, so tritt das Polarisationsmaximum dann auf, wenn der Strom seine Richtung wechselt, also $^1/_4$ Schwingung später als das Strommaximum. Dies ist ein Grenzfall. Ein zweiter Grenzfall ist, wenn die Polarisation durch Diffusion ebenso schnell zerstört wie gebildet wird, z. B. die polarisierenden Konz.-Änderungen an Ag-Elektroden in $AgNO_3$-Lsg. Die

[1]) Physik. Zeitschr. 2, 469—472. — [2]) Ann. Phys. [4] 6, 116—124. — [3]) Daselbst, S. 125—135.

praktischen Fälle liegen zwischen beiden. Das Maximum der Polarisation wird stets gleichzeitig mit irgend einer Stelle des absteigenden Zweiges der Stromkurve auftreten. Vf. stellt eine Formel für solchen Fall auf und wendet sie auf die Versuche von Schönherr und andere an. — Bei platinierten Pt-Elektroden ist es nicht allein die große Oberfläche, die die große Polarisationskapazität verursacht, denn die Stromlinien treffen vorzugsweise die erhabenen Stellen der Elektrode. Vielmehr werden die dort abgeschiedenen Gase durch Lokalströme in das Innere der Elektrode befördert, und dieser Vorgang ist es, der die Kapazität so sehr vergrößert. *H. D.*

Alfred Coehn. Über kathodische Polarisation und Bildung von Legierungen. (Nach Versuchen von Karl Dannenberg [1]). — Man hat angenommen, daß die *Überspannung* der H_2-Entw. auf Verzögerung der Gasentw. zurückzuführen sei, und Ostwald hat gelegentlich die Möglichkeit betont, daß die mechanische Oberflächenspannung der Elektrode maßgebend sein könne. Dann müßte aber, wie Vf. meint, sich die Überspannung nur bei der Gasentw., nicht bei dem Entladevorgang, d. h. dem Knickpunkt der Kurve „Stromstärke/Spannung“ bemerkbar machen. Folgendes sind die *Entladungsspannungen* des H_2 an verschiedenen Metallen, übereinstimmend in KOH und H_2SO_4:

Kathodenmetall									
Pd	Pt	Fe	Au	Ag	Ni	Cu	Al	Pb	Hg
Entladespannung									
— 0,26	0	+ 0,03	+ 0,05	+ 0,07	+ 0,14	+ 0,19	+ 0,27	+ 0,36	+ 0,44
Bläschenbildung									
+ 0,46	0	+ 0,08	+ 0,02	+ 0,15	+ 0,21	+ 0,23	—	+ 0,64	+ 0,78

Die Entladespannung hängt ebenfalls von dem Elektrodenmetall ab, doch ist die Reihenfolge der Metalle eine andere, auch sind die Spannungen, bei denen die ersten H_2-Bläschen auftreten, meist größer. Besonders stark ist das bei Pd der Fall, das also die Bläschenbildung besonders zu erschweren scheint. Da nun bekanntlich die Entladespannung stets dann herabgedrückt wird, wenn das Elektrodenmetall mit dem abgeschiedenen Metall eine Legierung zu bilden vermag, so erweckt obiger Befund den Anschein, als wenn sämtliche Metalle Wasserstofflegierungen bilden, am schwersten das Hg. Dann müßte man aber auch annehmen, daß die wahre *Zersetzungsspannung* des W. nicht 1,08, sondern etwa 1,5 Volt ist. — Bei flüssigen Metallen ist solche Legierungsbildung oft nachgewiesen worden, besonders mit dem Hg bilden viele Metalle Legierungen, und entsprechend ist ihre Abscheidungsspannung am Hg kleiner als am Pt. Wahrscheinlich werden auch an vielen festen Elektroden Legierungen entstehen, aber nur in sehr kleinen Mengen wegen der schlechten Durchdringungsfähigkeit der festen Metalle. An den Zersetzungsspannungskurven muß sich das aber in Form einer Erniedrigung der Abscheidungsspannung verraten. Vff. fanden denn auch in vielen Fällen solche Erniedrigungen und schließen daraus auf Legierungsbildung. Folgende Legierungen bilden sich elektrolytisch; die dabei stehende Zahl bedeutet die freie Energie des Legierungsvorganges

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 38, 609—629.

in Volt: Zn + Pt (0,02 Volt), Hg + Zn (0,15), Cd + Hg (0,12), Ag + Au (0,04); nicht legieren sich: Cd + Pt, Fe + Pt, Fe + Hg, Ag + Pt, Ag + Pd. Hg hat nach Neumann die Abscheidungsspannung 0,39 Volt; am Pt ist sie schon erniedrigt, 0,31 Volt, bei Pd mehr und am stärksten am Au. — K bildet leicht Amalgam, woraus zu schließen wäre, daß die Entladespannung des K an Hg viel kleiner ist als am Pt. Dies ist nun nicht der Fall. Vff. glauben, daß an allen Elektroden nicht $K^{\cdot}$-Ionen, sondern komplexe *Kaliumwasserstoffionen* abgeschieden werden, die sich mit Hg nicht legieren und sofort nach Entladung zerfallen. Vf. suchen die Konstitution dieser Ionen zu ermitteln. Für den Zerfall dieser Ionen K_xH_y gilt die Massewirkungsformel

$$\frac{\text{Konz. der } K_xH_y\text{-Ionen}}{\text{Konz. der } K^{\cdot}\text{-Ionen} \times \text{Konz. der } H^{\cdot}\text{-Ionen}} = const.$$

Variiert man nun die Lsg. in bezug auf die $H^{\cdot}$- und $K^{\cdot}$-Konz. und ermittelt aus der Änderung der gemessenen Abscheidespannungen die Konz., so kann man, wenn man die Konstanz obigen Bruches bei Einsatz verschiedener Werte für x und y prüft, auf diese Werte schließen; es ergab sich eine große Wahrscheinlichkeit für $KH_2^{\cdot}$ als Formel des fraglichen Ions. Ähnliches dürfte bei Na-Salzen der Fall sein, ebenso wie bei NH_4-Salzen. NH_4Cl gibt bei 0,16 Volt einen Knick mit schwacher H_2-Entw., die erst bei 0,44 Volt stürmisch wird. Das bei 0,16 Volt abgeschiedene NH_6-Ion zerfällt nach der Abscheidung sofort in Amalgam bildendes NH_4 und entweichendes H_2. *H. D.*

Alfred Coehn und Edgar Neumann. Über das Entladungspotential des Wasserstoffs an einer Quecksilberkathode [1]. — Um eine gelegentliche Bemerkung von Ostwald, daß die mechanische Oberflächenbeschaffenheit für die *Überspannung* der elektrolytischen H_2-Entw. maßgebend sein könne, zu widerlegen, haben Vff. die Überspannung an festem und flüssigem Hg gemessen. Das Hg, mit 20 ccm konz. HCl in 200 ccm A. übergossen, wurde auf —85° abgekühlt. Die Abscheidungsspannung des H_2 ist bei den tiefen Temperaturen natürlich eine ganz andere als bei Zimmertemperatur, aber es handelte sich nur um die Überspannung, d. h. um die Differenz der Abscheidungsspannung am Hg und am platinierten Pt. Die Differenz betrug bei 18° 0,399, bei —85° 0,307 Volt, also nahezu übereinstimmend, so daß die Oberflächenbeschaffenheit des flüssigen Hg nicht die Ursache der Überspannung sein kann; sondern die chemische Natur des Kathodenmetalles spielt hier die entscheidende Rolle. *H. D.*

F. Oliveri. Polarisation von Wechselströmen [2]. — Hierüber ist bereits berichtet worden [3]. *H. D.*

Erich Müller. Studien über kathodische Polarisation und Depolarisation [4]. — Bei normalen Verhältnissen muß man bei der Aufnahme der *Zersetzungsspannungskurven* den Knickpunkt bei einer Spannung bekommen, die gleich derjenigen EMK ist, die ein aus den

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 39, 353—354. — [2]) Physik. Zeitschr. 2, 225—227. — [3]) Il nuovo Cim. [4] 12, 141; JB. f. 1900, S. 117. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 26, 1—89; Zeitschr. Elektrochem. 7, 398—405; Habilitationsschrift Dresden.

Elektrolysenprodd. aufgebautes Element liefert. Das ist bei den Gas liefernden Vorgängen nicht der Fall, denn die H_2-Entw. z. B. tritt erst bei einem höheren Kathodenpotential ein, als der elektromotorischen Wirksamkeit des H_2 entspricht. Das ist die von Nernst und Caspari beschriebene „Überspannung". Vf. fand nun, daß solche Überspannungserscheinungen auch bei anderen Elektrodenvorgängen auftreten, besonders bei Oxydations- und Reduktionsvorgängen. Er fand zunächst folgende Zahlen für das *Potential* folgender Elektroden:

Pt/0,05 KJO_3 + 0,01 KOH . . . . = —0,53 Volt abs.
Pt/0,05 $KBrO_3$ + 0,01 KOH . . . . = —0,71 „ „
Pt/0,05 K_2CrO_4 + 0,01 KOH . . . . = —0,51 „ „
Pt/1,0 $NaClO_3$ + 0,01 KOH . . . . = —0,45 „ „
Pt/1,0 KNO_3 + 0,01 KOH . . . . = —0,45 „ „

Dann wurden diese Elektroden in eine Zelle gebaut und mit wachsendem Potential kathodisch polarisiert, wobei das plötzlich stärkere Ansteigen des Stromes beobachtet wurde, das bei derjenigen Spannung auftritt, wo die Reduktion beginnt. Diese Spannung müßte gleich der in obiger Tabelle verzeichneten sein, wenn keine Überspannungserscheinung eintritt. Die zur Reduktion gerade genügende Spannung nennt Vf. das „Depolarisationspotential". Die Abscheidungsspannung des H_2 aus einer Lsg. von 0,05 K_2SO_4 + 0,01 KOH wurde zu 0,42 Volt gefunden, aus der Nernstschen Formel ergibt sich 0,423. Fügt man statt des K_2SO_4 die Stoffe zu, deren Depolarisationspotential gemessen werden soll, nämlich

0,05 KJO_3 0,05 $KBrO_3$ 0,05 K_2CrO_4 1,0 $NaClO_3$ 1,0 KNO_3,

so müßten die Knickpunkte der Stromspannungskurve auftreten bei den Potentialen obiger Tabelle:

—0,53 —0,71 —0,51 —0,45 —0,45.

Sie treten aber später auf, nämlich bei den Potentialen:

—0,45 —0,65 +0,39 +0,3 +0,4.

Bei den ersten beiden Stoffen scheint also die Reduktion eine Verzögerung, die Überspannung, zu erleiden, bei den anderen drei tritt die Reduktion später als die H_2-Entw. ein, d. h. sie werden nicht red. Genau sind aber diese Überspannungswerte nicht, es sind noch Fehlerquellen vorhanden, z. B. gelöster Luftsauerstoff. Das Verhalten des Chroms ist besonders beachtenswert; vgl. folgendes Ref. Nun bestimmte Vf. die *Überspannung* der H_2-Entw. an verschiedenen Metallen aus einer 0,01 n-KOH-Lsg. und fand andere Werte als die von Caspari aus normaler Säurelsg. gewonnenen. Es wurde der Knickpunkt in der Zersetzungsspannungskurve und nicht das erste Auftreten von H_2-Bläschen beobachtet (wie von Coehn, S. 120).

Kathodenmetall	Abscheidungsspannung	Überspannung	Kathodenmetall	Abscheidungsspannung	Überspannung
Pt	+0,43	—	Fe	+0,65	0,22
Pb	+0,95	0,54	Hg . . .	+1,0	0,59
Sn	+0,97	0,56	Zn	+0,96	0,55
Cd	+0,98	0,57	CO . . .	+0,6	0,17
Cu	+0,46	0,03			

Die Kurven am Pb und Cu zeigen Unregelmäßigkeiten, wahrscheinlich infolge von gelöstem Metall, das zunächst ausgeschieden werden muß, bevor die Reduktion oder die H_2-Entw. beginnen kann. Setzt man statt des K_2SO_4 KJO_3 hinzu, so beginnt der Anstieg der Kurven am platinierten Pt bei — 0,45 Volt, am glatten bei + 0,0 Volt, so daß dieses für die KJO_3-Reduktion 0,45 Volt Überspannung zeigt. Für *Kaliumnitrat* sind die Depolarisationspotentiale an den Metallen:

Pt_{plat}	Pt_{blank}	Fe	Hg	Zn
+ 0,4	0,45	0,45	0,8	0,75

während die Zahlen für die H_2-Entw. waren:

0,43	0,50	0,65	1,0	0,96.

Nur dann kann Reduktion stattfinden, wenn die H_2-Entw. später eintritt als die Reduktion, also hauptsächlich an den drei letzten Metallen quantitativ, während sie am Pt nicht annähernd quantitativ ist. Ein Versuch der Reduktion einer 1 n-KNO_3-Lsg. bei etwa 17° und mit 0,1 Amp./qcm ergab an den Metallen

Pt_{plat}	Pt_{blank}	Fe	Zn
14,8 Proz.	75,9 Proz.	97,4 Proz.	96,4 Proz.

Reduktion. — Weitere Messungen der Überspannung gaben eine Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit der Metalle (im Gegensatz zu Casparis Erfahrung), sie war z. B. an glattem Au-Draht 0,15 Volt höher als an einem vergoldeten Pt-Draht. Vf. sucht unter Annahme der Auffassung, daß es sich um eine Verzögerung der Rk. $H + H = H_2$ handelt, die verschiedenen Einzelbeobachtungen zu erklären. — Im Verlauf der Arbeit wurden eine Reihe von Messungen über die *Reduktion* von *Natriumnitrat* gemacht. Die Entstehung von NO_2' und NH_3 durch Reduktion von NO_3' ist bekannt, diejenige von Hydroxylamin und Hydrazin denkbar. *Hydroxylamin* wird, wie Kurvenaufnahmen zeigen, am Fe bei — 0,02, am Zn bei 0,49 Volt so schnell red., und zwar hier wie auch am glatten Pt so viel früher als $NaNO_3$, daß an eine Entstehung desselben aus $NaNO_3$ nicht zu denken ist. Ebenso Hydrazin, dessen Reduktion am Pt bei 0,3 Volt beginnt. Diese beiden Stoffe scheiden also aus. *Nitrit* wird am Fe und Zn ebenfalls bei kleinerem Potential als NO_3' reduziert, kann also nicht entstehen. Wohl aber am glatten Pt, dort entsteht es auch, aber in schlechter Ausbeute, weil das Reduktionspotential nahe dem Abscheidungspotential des H_2 liegt. Bei den anderen Metallen führt die Reduktion gleich zu NH_3. — Vf. ist der Ansicht, daß außer der Überspannung den Metallen noch eine zweite, ihnen eigentümliche, und zwar katalytische, Eigenschaft zukommt, die die Reduktion mehr oder weniger befördert. So gelingt z. B. die Reduktion des ClO_3' zu Cl' nur an Fe-Elektroden, und auch sonst können gewisse Metalle als Kathode eine kräftigere Reduktion bei niedriger Spannung bewirken, als andere bei höherer Spannung. *H. D.*

Erich Müller. Über die Störung der kathodischen Depolarisation durch Kaliumchromat [1]). — Vgl. auch voriges Referat. Die Erscheinung, daß Zusatz von Chromat die Reduktionsvorgänge an der Kathode unter Umständen behindert, wurde vom Vf. genauer unter-

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 399—401.

sucht. Der Zusatz ist wichtig für die technische Darst. von Jodaten, Bromaten und Chloraten, da er das Diaphragma entbehrlich macht, mittels dessen man sonst die gewonnene Lsg. von der Kathode fern halten muß. Die Wirkungsweise des Chromats ist nicht etwa eine Ablenkung der Reduktion auf sich selber; denn dann müßte es bei der Elektrolyse verbraucht werden, was nicht der Fall ist, auch müßte die H_2-Entw. mit und ohne Chromat dieselbe sein; sie steigt aber durch den Zusatz stark. Eine beschleunigende Wirkung des Chromats auf die Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat ist auch nicht anzunehmen, denn die elektrolysierten Lsgg. enthalten unter Umständen ohne Chromatzusatz weniger Hypochlorit als bei Zusatz. Kathodische Chromabscheidung ist auch nicht die Ursache, wie Versuche mit Chromelektroden beweisen. Die Versuche führen dazu, als Erklärung die Bildung eines Überzuges aus einer Chromverbindung anzunehmen, die die Lsg. vor der Berührung mit der Kathode schützt, also eine Art Diaphragma bildet. Vf. berichtet über viele Einzelversuche, die diese Ansicht unterstützen. *H. D.*

H. D. Bancroft. Laboratoriumsapparat für Zersetzungsspannungen [1]). — Vf. gibt ein Schema für die Messung von Zersetzungsspannungen und den Einfluß der Elektrodenspannung auf die Vorgänge an den Elektroden, die Elektrolyse von gemischten Lsgg. und im allgemeinen die Bedingungen, unter denen Metallabscheidungen an den Elektroden erfolgen. Die Methode hat vor der Le Blancschen Methode den Vorteil, daß die Spannungen ohne Beeinflussung durch Polarisation gemessen werden und der Reststrom beobachtet werden kann, wenn die Zersetzungsspannung noch nicht erreicht ist. Das Schema ist so angelegt, daß der Strom von der Batterie durch ein Milliampèremeter, die elektrolytische Zelle mit zwei Elektroden von je 1 qcm Oberfläche und eine Wippe geht. Zur Bestimmung der Potentialdifferenz dient ein Voltmeter von 4000 Ω Widerstand, in Reihenschaltung mit einem Widerstand von 10000 Ω. Es wurden Lsgg. von $ZnSO_4$ und H_2SO_4 nach dieser Methode gemessen und die Resultate in guter Übereinstimmung mit den von anderer Seite erhaltenen gefunden. *B.*

Albert Nodon in Paris. Elektrolytischer Stromrichtungswähler oder Kondensator. [D. R.-P. Nr. 121812] [2]). — Als *Elektrolyt* findet eine *phosphorsaure Lsg.* mit oder ohne Zusatz von NH_3 Verwendung. Die Anode besteht aus einer *Zn-Al-Legierung*, die Kathode aus hartem *Graphit*. Diese Zelle soll eine große Lebensdauer besitzen und sich durch geringes Gewicht und Billigkeit auszeichnen. *Gthr.*

Victor Engelhardt. Über elektrische Bleichapparate [3]). — Vf. wendet sich gegen die Veröffentlichung von Oettel [4]), der die Bleichapp. „*System Haas und Oettel*" mit denjenigen von Kellner verglichen und erstere für vorteilhafter erklärt hatte. Die von Oettel herangezogenen Versuche sind aber nicht direkt vergleichbar, da die Salzkonzz. verschieden waren. Mit höheren Konzz. geben auch die Kellnerschen App. bessere Ausbeuten, als sie Oettel in seinem Vergleich anführt. Die von Oettel benutzten Kohleelektroden haben gegenüber den

---

[1]) J. physic. Chemistry 5, 133—136. — [2]) Patentbl. 22, 1145. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 390—396. — [4]) Daselbst, S. 315; JB. f. 1900, S. 120.

Kellnerschen Platiniridiumelektroden Nachteile, denn letztere sind unbegrenzt haltbar, erstere müssen häufiger erneuert werden; auch kann man bei letzteren die für gute Ausbeuten wesentliche hohe Stromdichte von 10000 Amp./qcm nehmen, bei ersteren nicht über 1000 Amp. Das Absetzen von Kohlepartikelchen in dem Oettelschen App., wie auch die Bildung von CO_2 an den Elektroden bedingen Verluste an bleichendem Chlor; ferner ist der nötige Polwechsel in dem Oettelschen App. umständlich. Wenn man die App. unter gleichen Versuchsbedingungen vergleicht, so findet man, daß nur bei billigem Salz und teurer Energie die Oettel-Haasschen App. billiger arbeiten. Auch die Anlagekosten sind trotz des billigeren Preises der Oettelschen App. doch teurer, wenn man berücksichtigt, daß sie bei gleicher Spannung nur $^1/_3$ so viel Strom durchlassen als die Kellnerschen, man also dreimal so viele Elektrolyseure anschaffen muß. Vf. gibt eine eingehende Kostenrechnung für beide App. *H. D.*

Felix Oettel. Über elektrische Bleichapparate [1]). — Vf. hält es gegenüber den Ausführungen von Engelhardt nicht für richtig, die beiden App. für gleiche Salzkonz. zu vergleichen, weil doch die Kellnerschen App. mit kleineren Konzz. arbeiten; sonst hätte man für den Vergleich auch gleiche Stromdichten zugrunde legen müssen (vgl. voriges Referat). Deshalb bleibt die Überlegenheit der Oettel-Haasschen App. bestehen. Die Verunreinigung durch Kohlepartikelchen ist gering, und ein Verlust an Bleichchlor tritt dadurch nicht ein. Ein nach des Vfs. Auffassung richtig durchgeführter Vergleich zeigt, daß die beiden App. gleich billig arbeiten, wenn die Pferdekraftstunde zwei Pfennig kostet, und daß der Kellnersche App. nur dann billiger arbeitet, wenn die Kraftkosten noch billiger sind. *H. D.*

F. Winteler. Über die Bildung von überchlorsauren Salzen durch Elektrolyse [2]). — Vf. hat die Perchloratbildung aus reinen Chloratlsgg. und dann auch direkt aus Chloridlsgg. in ihrer Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen verfolgt; er gibt zunächst eine Übersicht über unsere derzeitigen Kenntnisse über diesen Vorgang. Die Chloratkonz. hat keinen großen Einfluß auf die Stromausbeute an Perchlorat, solange sie nicht zu klein ist. Mit wachsender Stromdichte steigt die Ausbeute enorm, sie beträgt z. B. bei 20° und etwa $^1/_2$ Amp. 20 Proz., bei 5 Amp. etwa 70 Proz., bei 20 Amp. etwa 90 Proz. Der günstige Einfluß hoher Stromdichten ist kleiner bei höheren Temperaturen, wie denn überhaupt niedrige Temperaturen für die Perchloratbildung günstig sind. Platinanoden lösen sich spurenweise, in warmer Lsg. mehr als in kalter; das Pt schlägt sich auf der Kathode als Mohr nieder. — Mit Chlorid als Ausgangslsg. erhielt Vf. gleiche Resultate wie frühere Forscher. Zusatz von $CaCl_2$ und Chromat begünstigt die ClO_4'-Bildung ebenso wie die ClO_3'-Bildung. Eine NaCl-Lsg. ließ sich bei Chromatzusatz in 14 Stdn. auf etwa 530 g $NaClO_3$ bringen, die nach weiteren 8 Stdn. völlig in $NaClO_4$ umgewandelt waren; die Stromausbeute beträgt bei Zusatz von $CaCl_2$ und CrO_4'' bis zu 62 Proz. *H. D.*

Paul Schoop in Zürich. Apparat zur Elektrolyse von Flüssigkeiten, insbesondere zur Herstellung von Bleichflüssigkeit. [D. R.-P.

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 449—451. — [2]) Daselbst, S. 635—642.

Nr. 121525][1]). — Der App. enthält parallel und nahe beieinander liegende, schmale, langgestreckte Elektroden in Rinnen aus nicht leitendem, widerstandsfähigem Material (Ebonit, Glas usw.). Diese Anordnung bezweckt, den an dem einen Ende ununterbrochen zufließenden Elektrolyten in Form von Flüssigkeitsfäden der Elektrolyse zu unterwerfen. *Gthr.*

K. Kölichen. Periodische Erscheinungen bei der Elektrolyse [2]). — Bei der Elektrolyse von *Alkalisulfid*-Lsgg. treten unter gewissen Versuchsbedingungen periodische Stromschwankungen auf. Potential- und Polarisationsmessungen zeigen, daß sie von periodischen Widerstandsänderungen an der Berührungsstelle zwischen Elektrode und Elektrolyt herrühren. Auf dem Pt scheidet sich S in dünner Lage ab, wodurch der Widerstand steigt; dann diffundieren S''-Ionen heran, die den S wieder auflösen unter Bildung von Polysulfidanionen; der Widerstand nimmt wieder den alten Wert an, S wird wieder abgeschieden usf. Die mit dem Ostwaldschen Registrierapp. aufgenommenen Kurven zeigen einen schnellen Aufstieg des Stromes und einen langsameren Abfall. Ist schon viel Polysulfid in Lsg., so sind die Schwingungen schwächer und hören schließlich ganz auf; Lsgg. von Hydrosulfid geben die Schwingungen überhaupt nicht. Bei niedriger Temperatur ist die Auflösungsgeschwindigkeit zu klein, der S bleibt auf der Elektrode und der Strom bleibt dementsprechend schwach. Bei hoher Temperatur kommt der S überhaupt nicht zur Abscheidung wegen der großen Auflösungsgeschwindigkeit, der Strom bleibt auf der oberen Grenze konst. Bei höherer Temperatur muß man höhere Stromdichten nehmen, um die Schwingungen zu erhalten. Rauhe Elektroden geben sie leichter als glatte. Starkes Rühren bewirkt natürlich ein schnelleres Herandiffundieren der S''-Ionen und Aufhören der Schwingungen. — In der *Diskussion* zu diesem Vortrage erwähnt Coehn, daß auch bei der elektrolytischen Bildung von Ammoniumamalgam Stromschwankungen auftreten, und Haber hat sie bei der Reduktion von Nitrobenzol beobachtet. *H. D.*

Heribert Zehrlant. Über die Elektrolyse von Phenol bei Gegenwart von Halogenwasserstoffsäuren [3]). — Vf. versuchte, ob er nicht durch Abstufung des oxydierenden Potentials zur Bildung verschiedener Halogensubstitutionsprodd. des Phenols gelangen könne. Während die Cl_2-Entw. aus n-HCl-Lsg. bekanntlich bei einem Anodenpotential von 1,31 Volt (gegen H_2-Elektrode gemessen) beginnt, setzt eine flotte Elektrolyse in gleicher Lsg., aber mit 3 Proz. Phenol, schon bei 0,882 Volt ein. Es bildet sich aber kein chloriertes Phenol, sondern das Phenol wird oxydiert; denn dasselbe Prod. und denselben Zersetzungsspannungswert erhält man in einer phenolhaltigen H_2SO_4-Lsg. Der erhaltene Körper war chlorfrei, ll. in A., Ä. und Alkalilsg., unl. in W. und Säurelsgg. In phenolhaltiger HJ-Lsg. kann eine Oxydation des Phenols nicht stattfinden, weil sich schon unter 0,9 Volt Jod abscheidet, dagegen entsteht derselbe Körper wiederum in HBr-Lsg. Hier gelang es nun auch, ein bromiertes Prod. zu gewinnen, wenn die $H^{\cdot}$-Konz. durch Wahl einer stark sauren Lsg. (4 n HBr) stark erhöht, die Abscheidung des OH'

---

[1]) Patentbl. 22, 987. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 629—631. — [3]) Daselbst, S. 501—505.

und demgemäß auch die Oxydation des Phenols also sehr erschwert wurde. Doch entstand das bromierte Prod. in zu kleinen Mengen, um isoliert werden zu können. *H. D.*

W. Pfanhauser jun. Streuung der Stromlinien in Elektrolyten [1]. — Vf. stellt Betrachtungen über die Abscheidung von Legierungen an, macht eine Hypothese und schließt aus ihr, daß man die für die Elektroplattierung störende Tatsache, daß sich an den erhabenen Stellen mehr Metall niederschlägt als an den niederen, durch geeignete Wahl des Elektrolyten vermeiden kann. Auch könne man durch eine solche Wahl erreichen, daß sich Messingniederschläge an erhabenen und tieferen Stellen in gleicher Zusammensetzung bilden. Besonders gleichmäßiges *Messing* erhält man aus KCN-Lsgg., denen $NaHSO_3$ zugesetzt ist. In solchen Lsgg. ist das Entladepotential des Zn kleiner als das des Cu. Die Hypothese des Vfs. ist, ebenso wie ihre formale Ableitung, nicht recht überzeugend. *H. D.*

F. Walloch in Berlin. Verfahren zur Herstellung harter Niederschläge aus magnetisch erregbaren Metallen auf galvanoplastischem Wege. [D. R.-P. Nr. 124530] [2]. — An der Kathode befinden sich *Magnete*, die auf die Metallteilchen anziehend wirken, so daß diese sich sehr dicht übereinander lagern, d. h. dichter als beim gewöhnlichen galvanoplastischen Verfahren ohne Anwendung von Magneten. *Gthr.*

Ehregott Schröder in Berlin. Verfahren zur Vorbereitung von Kathoden zur unmittelbaren Herstellung polierter Metallblätter auf elektrolytischem Wege. [D. R.-P. Nr. 123658] [3]. — Als Kathoden dienen glatt geschliffene und polierte Metallplatten, welche mit einer dünnen Isolierschicht aus einem emailähnlichen Schmelzfluß überzogen sind. *Gthr.*

Sherard Osborn Cowper-Coles in Westminster, England. Verfahren und Apparat zur Bildung von elektrischen Metallniederschlägen. [D. R.-P. Nr. 124908] [4]. — Die Kathode wird während der Niederschlagsbildung mit so großer Geschwindigkeit in Drehung versetzt, daß infolge der zwischen dem niedergeschlagenen Metall und dem Elektrolyten entstehenden Reibung ein Polieren des Niederschlages sich erübrigt. *Gthr.*

Friedrich Darmstädter in Darmstadt. Verfahren zur Herstellung festhaftender, glatter galvanischer Niederschläge. [D. R.-P. Nr. 125404] [5]. — Indifferente feste oder flüssige Stoffe werden dem Bade zugesetzt, welche geeignet sind, bei Bewegung der Fl. durch Anstoßen an die Kathoden die sich ansetzenden H-Bläschen zu beseitigen und die Niederschläge zu glätten. *Gthr.*

Richard Lorenz. Die Elektrolyse geschmolzener Salze [6]. — Bei der *Elektrolyse geschmolzener Salze* wirken die Metallnebel an der Anode als ein Depolarisator, und man hat daher dabei mit normalen und depolarisierten Polarisationen zu rechnen. Letztere gehen ganz genau in dem Maße in erste über, als die Einflüsse der Metallnebel auf die Anode vermieden werden. Die Polarisationsphänomene bei der Elektro-

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 895—897. — [2]) Patentbl. 22, 1557. — [3]) Daselbst, S. 1368. — [4]) Daselbst, S. 1675. — [5]) Daselbst. — [6]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 753—761; vgl. JB. f. 1900, S. 122.

lyse geschmolzener Salze sind den Stromausbeutephänomenen (Faradaysches Gesetz) völlig analog. Die EMK der *Chlorblei-*, *Chlorzink-* und *Chlorsilber*-Ketten ergeben bei Berücksichtigung des Temperaturkoëffizienten mit der direkten Beobachtung übereinstimmende Werte der Bildungswärmen der Chloride. Der Zersetzungspunkt bei der Elektrolyse geschmolzener Salze kann scheinbar erniedrigt werden durch Ausbeuteverluste an der Anode infolge von Chlorabsorption der als Anode dienenden Kohle, oder an der Kathode durch Bildung der Metallnebel. Durch die Einw. des Chlors erfolgt die Auflösung der Metallnebel unter Bildung von Chlorid, welcher Vorgang durch die Kohlenanoden katalytisch beschleunigt wird. Die gefärbten Nebel, welche die Metalle in ihre Schmelzen entsenden, sind nach der optischen Untersuchung keine Suspensionen, sondern wirkliche Lsgg. *Dz.*

G. Auerbach. Über die Elektrolyse von geschmolzenem Jodblei und Chlorblei in Rücksicht auf die Anwendung des Faradayschen Gesetzes und die Theorie der Elektrolyse geschmolzener Salze[1]. — Vf. verfolgt den Zweck, das Faradaysche Gesetz für die anodischen Vorgänge bei der Elektrolyse von geschmolzenen Salzen zu bestätigen. Helfenstein[2] hat bei *Bleijodid* Abweichungen gefunden, die Vf. zunächst aufzuklären sucht. Das gelang nicht; die von Helfenstein gemutmaßte Bildung von PbJ_4 ließ sich jedenfalls nicht analytisch bestätigen; vielleicht löst sich das abgeschiedene J in der Schmelze. Auch die Elektrolyse von *Bleichlorid* gibt keine theoretische Ausbeute, doch ließ sich hier die Ursache ermitteln. In frischen Kohleelektroden löst sich Chlor, man muß also mit Cl gesättigte Elektroden nehmen. Auch treten von der Kathode her Metallnebel in der Schmelze auf, die die Anode depolarisieren. Diese bei den meisten Schmelzflußelektrolysen auftretenden Metallnebel sind übrigens, wie Vf. aus optischen Messungen schließt, keine Suspensionen, sondern wirkliche Lsgg. Eliminiert man die beiden Fehlerquellen, so bleibt das Faradaysche Gesetz für die $PbCl_2$-Elektrolyse gewahrt. Ferner prüfte Vf. eine von Lorenz[3] aufgestellte Beziehung zwischen Ausbeute, Polarisation und Zersetzungsspannung; bei tiefen Temperaturen bewährt sich die Formel am besten. *H. D.*

Julius Friedrich Sacher. Über die Zersetzungsspannung von geschmolzenem Natriumhydroxyd und Bleichlorid[4]. — Die Arbeit gibt eine genaue Beschreibung der verwendeten App. und Methoden, die vielfach variiert wurden. Es wurde sowohl die Zersetzungsspannungskurve aufgenommen, als auch der zeitliche Verlauf der Polarisationsabnahme nach der Stromunterbrechung beobachtet. NaOH, bei dem die Messungen bei verschiedenen Temperaturen zwischen 385 und 563° gemacht wurden, zeigte sowohl kathodisch wie auch anodisch je zwei Zersetzungspunkte, entsprechend den vier vorhandenen Ionen $H^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, OH' und O''. Kathodisch liegen die Punkte bei 1,16 und 2,06 Volt, anodisch bei 0,11 und 1,31 Volt. Ziemlich sicher handelt es sich bei den tiefer liegenden Punkten um Entladung von O'' und $H^{\cdot}$. Den oberen Wert 2,06 erhielt Vf. auch bei der Polarisationsbeobachtung wieder, den anderen bei

[1] Zeitschr. anorg. Chem. **28**, 1—45. — [2] Daselbst **23**, 255; JB. f. 1900, S. 122. — [3] Zeitschr. anorg. Chem. **23**, 97; JB. f. 1900, S. 122. — [4] Zeitschr. anorg. Chem. **28**, 385—460.

1,16 aber nicht deutlich. Daß die unteren Knickpunkte mehr und mehr verschwinden, je weiter man das NaOH entwässert, weist auf die Zugehörigkeit der niedrigen Punkte zu O'' und H˙ hin. — Bei $PbCl_2$ hat Garrard[1]) zwei Knickpunkte gefunden und daraus auf eine stufenweise Dissoziation geschlossen. Mit dem App. von Garrard erhielt Vf. ebenfalls die zwei Knickpunkte, doch sind bei dem App. Anoden- und Kathodenraum nicht genügend getrennt, so daß man durch Wanderung der Elektrolysenprodd. von einem zum anderen Depolarisationserscheinungen bekommt. Der obere Knickpunkt findet sich aber bei allen App. wieder; er liegt bei 1,256 bei 575° und bei 1,190 bei 681°. Durch Trennung der Elektrodenräume verschwindet der untere von Garrard beobachtete Knickpunkt; er ist also wahrscheinlich den Depolarisationsvorgängen zu verdanken (vgl. Auerbach, voriges Referat). *H. D.*

O. Schmidt. Zur Wertbestimmung elektrischer Kraft und über die Herstellung von Gas auf elektrischem Wege[2]). — Vf. bespricht die Kosten von Kohle in der Schweiz, die sehr hoch sind, sowie die Kosten von Wasserkraftenergie. Er meint, daß es möglich sein wird, letztere für 1 Cent. pro Kilowattstunde zu kaufen. Mit solchem Preis würde es sich durchaus lohnen, *Brenngase* auf elektrischem Wege herzustellen, anstatt aus Kohle. Speziell würde sich auch das durch *Elektrolyse von Wasser* hergestellte H_2 sehr gut zu solchem Zwecke eignen. *H. D.*

Löslichkeit.

George A. Hulett. Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Löslichkeit[3]). — Es wird der experimentelle Nachweis geführt, daß die Löslichkeit von der Korngröße abhängig, nämlich für eine sehr fein gepulverte Substanz größer ist als für dieselbe Substanz in grobem Zustande. Bei Gips und Baryumsulfat wird die Konz. durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelt. Es zeigt sich, daß eine Lsg., welche durch große Kristalle gesättigt war, beim Eintragen sehr feinen Pulvers konzentrierter wird, und zwar bei $CaSO_4$ bis um 19 Proz., bei $BaSO_4$ sogar bis um 100 Proz. der normalen Löslichkeit. Beim Stehen kehrt die konz. Lsg. zu der normalen Sättigungskonz. zurück. Nach mikroskopischen Beobachtungen scheint der Einfluß der Kristallgröße auf die Löslichkeit erst unterhalb eines Durchmessers von 2 μ merklich zu werden. Der maximalen Konz. der Gipslsg. entspricht eine Teilchengröße von 0,3 μ. Es werden dann noch Versuche mit HgO angestellt. Auf Grund einer kolorimetrischen Bestimmungsmethode werden hier ebenfalls starke Zunahmen der Löslichkeit bei Verwendung eines fein verteilten Bodenkörpers beobachtet. Unter Benutzung einer Ostwaldschen Formel, welche eine Beziehung zwischen Oberflächenenergie, Molekularvolum, Korngröße und Löslichkeitszunahme herstellt, wird für Gips die Oberflächenenergie zwischen Lsg. und festem Körper zu 100 bis 150 absoluten Einheiten berechnet. *Ba.*

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 6, 214, JB. f. 1899, S. 206. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 807—809. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 37, 385—406.

L. W. Winkler. Die Löslichkeit der Gase in Wasser[1]. [Dritte Abhandlung.][2] — Vf. berichtet über die von ihm ermittelten Löslichkeitsverhältnisse der atmosphärischen Luft, des Stickoxyds, des Kohlenoxyds, des Methans und des Äthans in W. zwischen 0 und 100°. — Die vom Vf. bestimmten Absorptionskoëffizienten der Luft in W. sind größer als die von Bunsen gefundenen Werte. Der Sauerstoffgehalt der gelösten Luft nimmt mit steigender Temperatur ab. Ist n der Sauerstoffgehalt, so gilt für Temperaturen zwischen 0 und 100° folgende lineare Gleichung: $n = 35{,}47 - 0{,}0338\,t$. Stickoxyd wurde dargestellt durch Einw. von salpetriger Säure auf Jodwasserstoff; Kohlenoxyd aus Natrium-, bzw. Bleiformiat und konz. Schwefelsäure, Methan und Äthan aus Zinkmethyl, bzw. Zinkäthyl durch Zers. mit luftfreiem W. Die Absorptionskoëffizienten zwischen 0 und 100° sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	0°	10°	20°	30°	40°	50°
Luft	0,028 81	0,022 64	0,018 69	0,016 06	0,014 18	0,012 97
Stickoxyd . . .	0,073 81	0,057 09	0,047 06	0,040 04	0,035 07	0,031 52
Kohlenoxyd . .	0,035 37	0,028 16	0,023 19	0,019 98	0,017 75	0,016 15
Methan	0,055 63	0,041 77	0,033 08	0,027 62	0,023 69	0,021 34
Äthan	0,098 74	0,065 61	0,047 24	0,036 24	0,029 15	0,024 59

	60°	70°	80°	90°	100°
Luft	0,012 16	0,011 56	0,011 26	0,011 13	0,011 05
Stickoxyd . . .	0,029 54	0,028 10	0,027 00	0,026 48	0,026 28
Kohlenoxyd . .	0,014 88	0,014 40	0,014 30	0,014 20	0,014 10
Methan	0,019 54	0,018 25	0,017 70	0,017 35	0,017 00
Äthan	0,021 77	0,019 48	0,018 26	0,017 59	0,017 20

E. S.

Gerhard Just. Löslichkeit von Gasen in organischen Lösungsmitteln[3]. — Es wurde die Löslichkeit von CO_2 in 44, von CO, N_2 und H_2 in je 17 Fll. bei verschiedenen Temperaturen bestimmt; auch einige Flüssigkeitsgemische wurden untersucht. Engere Beziehungen zwischen der Konstitution der Lösungsmittel und der Löslichkeit haben sich nicht ergeben; nur bei CO_2 wurden einige qualitative Regelmäßigkeiten erhalten. Ordnet man die Fll. nach der Größe ihrer Löslichkeiten (bei 25°) für die vier Gase, so zeigt sich, daß manche Fll. immer ungefähr denselben Platz einnehmen; so besitzen z. B. Glycerin, Wasser, Anilin und Schwefelkohlenstoff stets die geringste Löslichkeit, während die Stellung der Acetate in der Regel den größeren Werten entspricht. Die beiden Reihen für N_2 und CO laufen einander fast völlig parallel, während CO_2 und H_2 den beiden anderen Gasen gegenüber bedeutende Verschiebungen aufweisen. — Die Löslichkeit der Gase steigt nicht immer mit steigender Temperatur; so nimmt in dem untersuchten Temperaturintervall (15 bis 25°) die Löslichkeit der Kohlensäure bei höherer

---

[1] Ber. 34, 1408—1422. — [2] Erste Abhandlung, Ber. 24, 89; JB. f. 1891, S. 156; zweite Abhandlung, Ber. 24, 3602. — [3] Zeitschr. physik. Chem. 37, 342—367.

Temperatur ab, während N_2, H_2 und CO einen positiven Temperaturkoëffizienten besitzen. *E. S.*

G. Levi. Gasabsorption in organischen Lösungsmitteln und in Lösungen organischer Stoffe [1]. — Vf. untersuchte die Löslichkeit von Sauerstoff, Methan und Äthylen in Aceton und Methylalkohol. Hierbei ergab sich: 1. Das Lösungsvermögen der beiden Fll. für die untersuchten Gase ist annähernd gleich. 2. Mit Erhöhung der Temperatur nimmt die Löslichkeit in einem der Theorie entsprechenden Betrage ab. Die Untersuchung der Löslichkeit von Stickstoff in Metylalkohol und in methylalkoh. Lsgg. von Jodkalium und Harnstoff ergab: 1. Das Jahnsche Gesetz für die Löslichkeitsbeeinflussung in wäss. Lsgg. $\alpha - \alpha_1 / M^{2/3} = const.$ gilt auch in Methylalkohol, und zwar ebenso für Elektrolyte wie für Nichtelektrolyte. 2. Das von Jahn theoretisch abgeleitete Gesetz $C_1/C_2 = 1$, das für wäss. Lsgg. von Nichtelektrolyten sich bestätigt hat, gilt auch für methylalkoh. Lsgg. *W. H.*

V. Rothmund. Die Gegenseitigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung [2]. — Wenn die Löslichkeit eines Nichtelektrolyten in W. durch Zusatz eines Elektrolyten vermindert wird, so muß auch der Elektrolyt in der Lsg. des Nichtelektrolyten schwerer l. sein als in W. Mit Hilfe eines isothermen und umkehrbaren Kreisprozesses leitet Vf. für die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung die Beziehung ab: $l_1 \ln \frac{L_1}{l_1} = i l_2 \ln \frac{L_2}{l_2}$. L_1 ist die Löslichkeit des Nichtelektrolyten in W., l_1 die in der gesättigten Lsg. des Elektrolyten, L_2 die Löslichkeit des Elektrolyten in W., l_2 die in der gesättigten Lsg. des Nichtelektrolyten, i der van 't Hoffsche Faktor. Die Versuche von Wilsmore mit Phenol und Kaliumsulfat ergaben eine gute Bestätigung der Formel. Es wurde gefunden:

$$L_1 = 0{,}893,\ l_1 = 0{,}493,\ L_2 = 0{,}671,\ l_2 = 0{,}534,\ i = 2{,}33.$$

$$l_1 . \ln \frac{L_1}{l_1} = 0{,}127;\ i l_2 \ln \frac{L_2}{l_2} = 0{,}121.$$

E. S.

Carlo Rossi. Gesättigte Lösungen von Salzen analoger Reihen [3]. — Salze analoger Reihen sind solche, welche ein Ion gemeinsam haben und das andere Ion analog im Sinne des periodischen Systems. Bei derartigen Salzen findet Vf. in allen der Prüfung zugänglichen Fällen, daß das Verhältnis der Mol.-Geww. zweier Salze ein einfaches Multiplum des Verhältnisses der Löslichkeiten bei einer bestimmten Temperatur ist. Das Mol.-Vol. gesättigter Lsgg. analoger Salze ist bei einer bestimmten Temperatur konstant. Diese Lsgg. zeigen also das Verhalten wahrer chemischer Verbb., welche leicht dissoziierbar sind. *Ba.*

S. E. Enklaar. Einfluß der Säuren auf die Löslichkeit von Salzen mit gleichem Ion [4]. — Vf. wendet die Nernstsche Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung eines binären Elektrolyten durch einen anderen Elektrolyten, welcher mit dem ersten ein Ion gemeinsam hat, auf konz. Salzlsgg. an, und zwar wählt er als Beispiel die Löslichkeitsbeeinflussung des Kochsalzes durch Salzsäure. In diesem System ist störende Doppel-

---

[1] Gazz. chim. ital. 31, II, 513—541. — [2] Zeitschr. Elektrochem. 7, 675—677; vgl. auch JB. f. 1900, S. 126. — [3] Gazz. chim. ital. 31, II, 502—510. — [4] Rec. trav. chim. Pays-Bas 20, 183—197.

salzbildung nicht zu befürchten. Die Beziehung wird dadurch sehr vereinfacht, daß HCl und NaCl praktisch gleiche KK. besitzen. Unter den hier vorliegenden Verhältnissen gelingt die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes, welches sonst meist bei konz. Lsgg. stark dissoziierter Elektrolyte versagt. Es ergibt sich die Regelmäßigkeit, daß die Summe der Konz. von NaCl nach Zufügung der HCl und der Konz. der HCl innerhalb weiter Grenzen konstant und gleich der Löslichkeit des reinen Salzes ist. Die Versuche wurden bei 10°, 10,5°, 27° und 41° gemacht. *Ba.*

A. Wróblewski. Über Dialyse in einigen Flüssigkeiten, in welchen das Pergament nicht aufquillt, dagegen aber das Gummi [1]). — In dieser vorläufigen Mitteilung wird an Stelle von Pergament das Gummi empfohlen, um die Trennung von kolloidalen und kristalloiden Substanzen, die gleichzeitig in Ä. gelöst sind, durch Dialyse zu ermöglichen. Die Eignung der Gummisorten für diesen Zweck erkennt man daran, daß sie nach längerem Liegen in Ä. ihre Elastizität nicht einbüßen. Auch in Ligroin kann man mit Gummi dialysieren. *Ba.*

G. Bruni und N. Pappadà. Über die Natur und die Eigenschaften der kolloidalen Lösungen [2]). — Vff. untersuchten zuerst die wahren Kolloide: Kieselsäure, Eisenhydroxyd, Chromhydroxyd, Ferriferrocyanid, Eieralbumin und Gelatine. Die Lsgg. werden wochenlang einer sehr sorgfältigen Dialyse unterworfen, um alle Kristalloidspuren zu entfernen. Es zeigt sich zuletzt keine Spur einer Gefrierpunktserniedrigung oder Dampfdruckverminderung. Im Gegensatze hierzu verhalten sich die Halbkolloide, Dextrin und Molybdänsäure, wie wahre Lsgg. hochmol. Körper. Unter Anwendung der Phasenregel läßt sich der Schluß ziehen, daß die wahren kolloidalen Lsgg. zweiphasige Gebilde sind. Die Koagulationswärme der kolloidalen Lsgg. wird gleich Null gefunden. *Ba.*

G. Wyrouboff. Einige Bemerkungen über die Kolloide [3]). — Vf. polemisiert gegen die Theorie von Posternack [4]), deren Stütze er für experimentell unbeweisbar und phantastisch erklärt. Zur Widerlegung führt er besonders die am kolloidalen Thoriumoxyd und an der Sulfochromsäure, $[Cr_2O_2(OH)_4(SO_2)_4O_2](OH)_2$, gesammelten Erfahrungen an. Vf. glaubt, daß Kolloide und Kristalloide sich bei der Lsg. nicht in chemische Moll. aufspalten. Das Kristalloidteilchen wird von einer ausreichenden Mol.-Zahl gebildet, um seine Symmetrie zu sichern; das Kolloidteilchen entsteht aus einer bestimmten Zahl kristallinischer Teilchen, welche ein Gebäude von höherer Symmetrie bilden. *Ba.*

F. G. Donnan. Versuch einer Theorie der kolloidalen Auflösung [5]). — Zwischen einem festen Stoff und seiner gesättigten Lsg. besteht ein statisches Gleichgewicht, weil in der Zeiteinheit sich gleichviel Moll. niederschlagen und auflösen. Bei einem Kristall kommt dazu noch das statische Gleichgewicht, das durch die bestimmte Grenzfläche bedingt ist Aus beiden Gleichgewichten resultiert ein Druck in das Innere des. Kristalls. Bei einer kolloidalen Pseudolösung fehlt das statische Gleich-

---

[1]) Chemikerzeit. 25, 222—223. — [2]) Gazz. chim. ital. 31, I, 244—252; vgl. auch JB. f. 1900, S. 33. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 25, 1016—1022. — [4]) Annales de l'Institut Pasteur 15, 85, 169, 451. — [5]) Phil. Mag. [6] 1, 647—652; Zeitschr. physik. Chem. 37, 735—743.

gewicht an der Grenzfläche fest-flüssig; daraus läßt sich ein Druck nach außen und damit eine feine Verteilung der Mol.-Aggregate ableiten. *A.*

R. Schaller. Über Adsorptionsvorgänge und ihre Beziehungen zur analytischen und Agrikulturchemie[1]). — Bei der Fällung von *Ferrihydroxyd* durch NH_3 wird gleichzeitig in der Lsg. vorhandener Kalk in erheblichen Mengen „mitgerissen", d. h. vom Niederschlag adsorbiert, und zwar um so mehr, je konzentrierter die Lsg. an Ca-Salz ist. Doch steigt die Adsorption viel langsamer als die Konz., so daß das Verhältnis der adsorbierten zur ursprünglichen Menge in verd. Lsgg. am größten ist. Bei steigender Niederschlagsmenge nimmt die Adsorption zu, aber ebenfalls nicht proportional. Ähnlich wie Ca-Salze verhalten sich Mg-Salze und Bichromate. Vf. betont die Wichtigkeit dieser Erscheinungen für die analytische Chemie und für die Chemie des Ackerbodens. *A.*

W. R. Whitney und J. E. Ober. Die Fällung von Kolloiden durch Elektrolyte[2]). — I. Übersicht über frühere Arbeiten. II. Versuche über das Mitreißen von Elektrolyten mit dem Kolloid. Kolloidales Arsensulfid wird durch $BaCl_2$ gefällt. Es zeigt sich, daß die Fällung Ba, aber kein Cl mitgerissen hat. Die Zus. des gefällten Kolloids aus As_2S_3 und Ba beträgt unabhängig von der Kolloid- und Elektrolytkonz. $90\,As_2S_3 : Ba$. Durch Digerieren der Fällung mit NH_4Cl-Lsg. kann das Ba durch NH_4 ersetzt werden. Die Fällung des Kolloids spaltet einen Teil des fällenden Elektrolyten hydrolytisch, äquivalente Mengen von Ba und OH werden mitgerissen. $CaCl_2$, $SrCl_2$ und KCl verhalten sich dem $BaCl_2$ analog. Die quantitative Verfolgung zeigt, daß Ba, Sr, Ca und K in das gefällte Kolloid im Verhältnis ihrer Äquivalentgeww. hineingehen. III. Bibliographie der Kolloide. *Ba.*

Chemisches Gleichgewicht. Phasenregel.

W. Meyerhoffer. Über reziproke Salzpaare. III. Schmelzpunkte reziproker Salzpaare; Aufschließen und Synthese von Mineralien durch doppelte Umsetzung[3]). — Die Schmelzpunktsverhältnisse reziproker Salzpaare werden in ihren verschiedenen Möglichkeiten theoretisch abgeleitet. Aus Schmelzversuchen mit $BaCO_3 + K_2SO_4$ und $BaSO_4 + K_2CO_3$ ergab sich, daß das erstere Salzpaar das stabile ist. Ob es kongruent oder inkongruent (unter $BaSO_4$-Ausscheidung) schm., bleibt ungewiß. Das Aufschließen von Mineralien mittels doppelter Umwandlung stellt sich als die Überführung eines labilen Salzpaares in das reziproke stabile dar. Auch bei der pyrochemischen Synthese von Mineralien spielen derartige Überführungen vielfach eine Rolle. *A.*

H. W. Foote. Über Mischkristalle von Kupfersulfat und Zinksulfat[4]). — Aus dem Vergleich von Mischkristallen begrenzter Mischbarkeit mit nur teilweise mischbaren flüssigen Lsgg., ebenso auch aus der Phasenregel folgt, daß die Zus. der Mischkristalle an den Mischungsgrenzen eine Funktion der Temperatur sein muß. Vf. beweist diesen

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **14**, 1294—1296 (1901). — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **23**, 842—863. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **38**, 307—325. — [4]) Amer. Chem. J. **26**, 418—428.

Satz experimentell an den Mischkristallen von $CuSO_4$ und $ZnSO_4$. Man hat trikline Kristalle von $CuSO_4 . 5 H_2O$ mit wenig $ZnSO_4 . 5 H_2O$, monokline Kristalle von $CuSO_4 . 7 H_2O$ mit $ZnSO_4 . 7 H_2O$ und rhombische Kristalle von $ZnSO_4 . 7 H_2O$ mit wenig $CuSO_4 . 5 H_2O$. Die Zus. der Grenzmischungen, die bei 12°, 25°, 35°, 40° und 45° bestimmt wurde, ändert sich mit der Temperatur. Auch treten bei höherer Temperatur zum Teil niedere Hydrate in den Mischungen auf. Für die Lsgg., die bei Ggw. von 2 Kristallarten stabil sind, steigt der Gehalt an $ZnSO_4$ sehr stark mit der Temperatur, während der Gehalt an $CuSO_4$ nahezu konstant bleibt. *A.*

Ernst Cohen. Über die Bestimmung der Arbeit, welche die Verwandtschaft leisten kann. (Nach Versuchen von A. W. Visser[1]). — Zur Bestimmung der freien Energie der Rk. $FeSO_4 . 6 H_2O + MgSO_4 . 7 H_2O \rightleftarrows FeSO_4 . 7 H_2O + MgSO_4 . 6 H_2O$ wurden die Wasserdampftensionen der beiden Heptahydrate mit dem Bremer-Froweinschen Tensimeter bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Bei 46,6° werden die Dampfdrucke gleich, unterhalb dieser Temperatur ist $MgSO_4 . 7 H_2O$ beständiger, oberhalb $FeSO_4 . 7 H_2O$. Die Rk. verläuft daher unter 46,6° von rechts nach links, über 46,6° umgekehrt. Die freie Energie der Rk. ist $1800 - 5{,}632\, T$ cal. ($T =$ absolute Temperatur). Die aus den Dampfdruckmessungen thermodynamisch berechneten Hydratationswärmen der Hexahydrate stimmen mit den von Thomsen gemessenen sehr gut überein. *A.*

Paul Saurel. Über das Gleichgewicht chemischer Systeme[2]). — Vf. behandelt mathematisch: 1. Das Kriterium des Gleichgewichts auf Grundlage des thermodynamischen Potentials unter konstantem Druck. 2. Die Festsetzung der Bedingungen für die Existenz eines indifferenten Punktes in einem bivarianten und in einem multivarianten System. 3. Die verschiedenen Theoreme über die Verschiebung des Gleichgewichts. *A.*

Paul Saurel. Über ein Theorem von van der Waals[3]). — Mathematische Abhandlung. *A.*

Paul Saurel. Die Fundamentalgleichung eines Multipelpunktes[4]). — Mathematische Abhandlung. *A.*

Wilder D. Bancroft: Dissoziationsstudien. II[5]). — Bei Systemen mit zwei flüssigen Modifikationen können drei Temperaturzonen unterschieden werden, eine Zone des „passiven Widerstandes", in welcher keine Umwandlung der einen Modifikation in die andere stattfindet, die Zone des falschen oder zweiseitigen Gleichgewichts, in welcher eine teilweise Umwandlung stattfinden kann, in der jedoch das Gleichgewicht von der Anfangskonz. abhängt, und schließlich die Zone des umkehrbaren Gleichgewichts, in welcher das Gleichgewicht von der Anfangskonz. unabhängig ist. Die experimentelle Verwirklichung dieser von Roozeboom vorhergesehenen Fälle bietet Schwierigkeiten, da manche störende Momente auftreten, bevor das Temperaturgebiet des reversiblen Gleichgewichts erreicht ist. Es ist jedoch möglich, mit Hilfe von Kata-

---

[1]) Arch. néerland. sc. exact. et nat. [2] 5, 295—305; Zeitschr. physik. Chem. 36, 517—523. — [2]) J. physic. Chemistry 5, 21—65. — [3]) Daselbst, S. 137—140. — [4]) Daselbst, S. 170—178. — [5]) Daselbst, S. 182—192.

lysatoren die Temperaturgrenzen dieses Gebietes zu erniedrigen. Mit Hilfe solcher Katalysatoren, wie HCl, SO_2, $ZnCl_2$, Acetylchlorid, Acetylbromid, H_2SO_4 u. a. m., ist es gelungen, die Gleichgewichtsbeziehungen zwischen den verschiedenen Modifikationen des Äthylaldehyds: Acetaldehyd, Paraldehyd und Metaldehyd, zu studieren. — Die Untersuchungen sind noch nicht völlig zum Abschluß gebracht. *E. S.*

George H. Burrows. Über eine Gruppe von Beziehungen zwischen thermischen und dynamischen Koëffizienten[1]). — Rein mathematische Abhandlung. *A.*

Paul Saurel. Über Clapeyrons Gleichung[2]). — Mathematische Abhandlung. *A.*

Paul Saurel. Über die Verallgemeinerung der Clapeyronschen Gleichung[3]). — Mathematische Abhandlung. *A.*

J. E. Trevor. Bemerkung über die Fundamentalgleichungen der Multipelpunkte[4]). — Rein mathematische Abhandlung. *A.*

Paul Saurel. Über ein Theorem von Le Chatelier[5]). — Mathematische Abhandlung. *A.*

Paul Saurel. Über ein Theorem von Roozeboom[6]). — Mathematische Abhandlung. *A.*

Paul Saurel. Über die Phasenregel[7]). — Mathematische Abhandlung. *A.*

Ch. M. A. Hartman. Über die erste Falte in der van der Waalsschen Fläche der freien Energie für Gemische zweier Stoffe[8]). — Mathematische Abhandlung. *A.*

W. J. Busnikow. Über die Absorption der Wasserdämpfe durch bestimmte chemische Substanzen und über die Verteilung des absorbierten Wassers zwischen 2 Massen homogener und heterogener Verbindungen (Fortsetzung[9]). — Die Arbeit läßt sich im Auszug nicht wiedergeben. Sie ist eine Fortsetzung der Untersuchungen, welche Vf. früher[10]) veröffentlicht hat. *Lw.*

Chemisches Gleichgewicht. Massenwirkung.

O. Boudouard. Einfluß des Druckes in den chemischen Gleichgewichtserscheinungen[11]). — Der Satz von Le Chatelier wird an dem Gleichgewicht $2\,CO \rightleftarrows CO_2 + C$ geprüft. Eine Mischung, welche 27 Proz. CO in N verd. enthält, wird bei 800° über C und zur Bestimmung des entstandenen CO_2 in Baryt geleitet. Es entstehen hierbei 0,65 Proz. CO_2. Nach diesem Versuche wird zur Untersuchung der umgekehrten Rk. in etwas anderer Anordnung CO_2 von $^1/_5$ atm. Druck in Mischung mit N in Ggw. von C auf 800° erhitzt. Nach 9 Stdn. sind weniger als 7 Proz. CO_2 vorhanden. Aus diesen Experimenten berechnet sich in der Formel

$$-\frac{21000}{T} + log\,\frac{c}{c_1^2} = K$$

---

[1]) J. physic. Chemistry 5, 233—238. — [2]) Daselbst, S. 256—258. — [3]) Daselbst, S. 393—400. — [4]) Daselbst, S. 259—260. — [5]) Daselbst, S. 277—280. — [6]) Daselbst, S. 281—283. — [7]) Daselbst, S. 401—403. — [8]) Daselbst, S. 425—498. — [9]) J. russ. phys.-chem. Ges. 33, 412—427. — [10]) Daselbst 29, 488; 30, 418; 32, 551; JB. f. 1898, S. 86; f. 1900, S. 194. — [11]) Bull. soc. chim. [3] 25, 227—230; vgl. auch JB. f. 1900, S. 130.

die Konstante zu — 21,55 in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen. *Ba.*

O. Boudouard. Untersuchung einer reversiblen Reaktion $CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$ [1]). — Das Wassergasgleichgewicht wird bei 800 und 1100° bestimmt. Für den vorliegenden Fall geht die Formel von Le Chatelier: $500 \int L \frac{dT}{T^2} + N ln P + ln \frac{c_1^n c_1'^{n'} \ldots}{c_2^{n_1} c_2'^{n_1'} \ldots} = const.$ über in $-\frac{5000}{T} + ln \frac{c c'}{c_1 c_1'} = const.$ Die Übereinstimmung der Konstanten bei 800 und 1100° ist nicht sehr gut, sie geben aber eine Stütze des Satzes vom beweglichen Gleichgewicht. Unter der Annahme, daß der Wert — 3 der Konstanten am nächsten komme, wird für den Fall, daß von äquivalenten Mengen ausgegangen wird, das Verhältnis $CO:CO_2$ im Wassergasgleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen berechnet. *Ba.*

O. Boudouard. Untersuchungen über die chemischen Gleichgewichte [2]). — In dieser umfangreichen, auch im Buchhandel erschienenen Abhandlung wird eine Reihe von früheren Arbeiten [3]) des Vfs. zusammenfassend wiedergegeben. Das Gleichgewicht $2CO \rightleftarrows C + CO_2$ wird von beiden Seiten aus erreicht. Die Zers. des *Kohlenoxyds* in C und CO_2 wird in Ggw. von Eisenoxyd, Nickeloxyd oder Kobaltoxyd bei verschiedenen Temperaturen studiert; sie ist bei 445° praktisch vollständig, bei 650° sind im Gleichgewicht 39 Proz., bei 800° 93 Proz. CO unzers. vorhanden. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit der Temperatur und ist im übrigen von der Oberfläche des Kontaktkörpers abhängig. Die umgekehrte Rk., die Zers. von *Kohlendioxyd* in Ggw. von Kohle, bleibt bei 650 und 800° bei denselben Gleichgewichten stehen, bei 925° enthält das Gas nur noch 4 Proz. CO_2. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist außer von der Temperatur noch von der Art der Kohle (grobe oder kleine Stücke, Retortenkohle, Koks, Holzkohle, aus CO red. Kohle) abhängig. Die Gesetze des chemischen Gleichgewichts, die Vf. im Anschluß an Gibbs, van 't Hoff und Le Chatelier ausführlich entwickelt, werden durch die Versuche befriedigend bestätigt, auch was den Einfluß des Druckes betrifft. Daher lassen sich Tabellen über die Zus. reiner oder verd. Mischungen von CO und CO_2 in Ggw. von C zwischen 450 und 1050° aufstellen. Diese Resultate sind von praktischer Wichtigkeit für die Heizung in Generatorgasöfen, Hochöfen, Schachtöfen, Kalköfen, deren günstigste Bedingungen Vf. im einzelnen erörtert. Weiter wird das *Wassergasgleichgewicht* untersucht: $CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$. Die annähernde Bestimmung der K. erlaubt auch hier die Aufstellung einer Tabelle über die Zus. des Gasgemisches zwischen 300 und 2000°. Endlich untersucht Vf. die reduzierende Einw. von überschüssiger Kohle auf $CaCO_3$, $BaCO_3$, $BaSO_4$, ZnO, NiO, CuO. Die dabei sich entwickelnden Gase entsprechen den beim Studium der Rk. $2CO \rightarrow CO_2 + C$ erhaltenen Resultaten. *A.*

Ferencz Jüttner. Über die chemischen Vorgänge in dem System Äther-Wasser-Chlorwasserstoff [4]). — Im Jahre 1878 fand Schuncke,

[1]) Bull. soc. chim. [3] 25, 484—489; vgl. auch JB. f. 1900, S. 130 f. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 24, 5—85. — [3]) Siehe auch die beiden vorangehenden Referate. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 38, 56—75.

daß die Löslichkeit von Ä. in W. beträchtlich steigt, wenn dieses HCl enthält, und zwar nimmt die Löslichkeitserhöhung mit steigendem HCl-Gehalt rapide zu. Vf. fand, daß HCl mit Ä. eine salzartige Verb. bildet, die sich bei Anschichtung einer Wasserphase zum größten Teil in diese begibt. Nimmt man für diese Verb. die Formel $(C_4H_{10}O)_4(HCl)_2$ an, so gibt die Berechnung der Schunckeschen Versuche nach dem Massenwirkungsgesetz und der Reaktionsisochore befriedigende Resultate. *A.*

Hans Euler. Über das Gleichgewicht zwischen Ester, Wasser, Säure und Alkohol[1]). — Vf. stellt das Verseifungsgleichgewicht der Ester in Parallele mit dem Gleichgewicht der hydrolytischen Spaltung eines Salzes. Er mißt das Gleichgewicht bei der Spaltung der Formiate, Acetate, Propionate und Chloracetate von Methyl, Äthyl und Propyl in 4n- bis 0,5n-wäss. Lsg. in Ggw. von 0,25n-HCl als Katalysator. Die Gleichgewichte waren zwischen 0 und 60° von der Temperatur wie auch von der Ggw. des Katalysators praktisch unabhängig, variierten dagegen stark mit der Natur des A. und der Säure. Die Hydrolyse des Esters ist um so beträchtlicher, je stärker seine Säure ist. Zur Erklärung dieses überraschenden Befundes nimmt Vf. an, daß die Spaltung des Esters hauptsächlich nach dem Schema $CH_3CO — OC_2H_5$ erfolgt, also bei der Verseifung durch Säuren die organische Säure gewissermaßen als Base, der A. als Säure fungiert. *A.*

Rud. Wegscheider. Über simultane Gleichgewichte und die Beziehungen zwischen Thermodynamik und Reaktionskinetik homogener Systeme[2]). — Nach Widerlegung der von Euler[3]) angenommenen Analogie zwischen der Esterverseifung und der Hydrolyse von Salzen folgt eine rein mathematische Abhandlung, die sich im Auszuge nicht wiedergeben läßt. *A.*

Emil Abel. Über das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen desselben Metalles[4]). — Vf. entwickelt zunächst theoretisch die Gleichungen für das Gleichgewicht zwischen verschiedenwertigen Ionen eines Metalles, einerseits bei Ggw. des Metalles als Bodenkörper, andererseits bei Ggw. des Salz bildenden Metalloids. Experimentell wird das Gleichgewicht zwischen Hg und $Hg(NO_3)_2$ bei 25° bestimmt, wobei das Mercurisalz zum größten Teil zu Mercurosalz red. wird. Das Verhältnis zwischen beiden ist konstant, wodurch die Zweiwertigkeit des *Mercuro-Ions* $(Hg_2)^{··}$ bestätigt wird. Mercuri-Ion ist um etwa 0,06 Volt edler als Mercuro-Ion. Weiter wird die anomal geringe Dissoziation der Mercurihaloide und die Unbeständigkeit von $Hg_2(CN)_2$ und Hg_2S rechnerisch abgeleitet. Durch voltametrische Versuche des Vfs. einerseits, von Richards andererseits wird nachgewiesen, daß in schwefelsaurer, cuprohaltiger $CuSO_4$-Lsg. das *Cupro-Ion* zum großen Teil in komplexer Verb. enthalten ist. Daß in diesem Komplex das Cu einwertig ist, beweist Vf. aus Gleichgewichtsversuchen zwischen Cu und $CuSO_4$. Das Gleichgewicht wurde bei 100°, 40°, 25° und 0° bestimmt und ergab gute Konstanz des Ausdruckes: $\sqrt{[CuSO_4]}/[Cu_2SO_4]$. Die Untersuchung der Löslichkeit von Kupferchlorür in HCl ergab, daß

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 36, 405—412. — [2]) Daselbst 39, 257—303; Wien. Akad. Ber. 110, Juni; Monatsh. Chem. 22, 849—906. — [3]) Vgl. das vorstehende Referat. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 26, 361—437.

das entstehende komplexe Ion größtenteils die Formel Cu_2Cl_4'' besitzt. Die Existenzbedingungen der Cuproverbb., z. B. die Unmöglichkeit, $CuNO_3$ oder Cu_2SO_4 darzustellen, ergeben sich aus dem Gleichgewicht zwischen Cupro- und Cupri-Ion. Cuprokupfer ist viel edler als Cuprikupfer und steht dem Silber nahe. Im letzten Teile der Arbeit werden eingehend die Gründe für die Unregelmäßigkeiten beim Gebrauch von Kupfervoltametern bei geringen Stromdichten untersucht. Unter bestimmten Versuchsbedingungen — Trennung von Anode und Kathode, Vorbehandlung der $CuSO_4$-Lsg. mit schwachen Strömen, Arbeiten im Wasserstoffstrom und bei niedriger Temperatur — läßt es sich erreichen, daß auch bei geringen Stromdichten die Gewichtsveränderungen der Cu-Elektroden genau den hindurchgeschickten Strommengen entsprechen. *A.*

H. Pélabon. Experimentelle Bestätigung eines Gesetzes der chemischen Mechanik[1]). — In dem Gleichgewicht $HgS + H_2 \rightleftarrows H_2S + Hg$ handelt es sich um ein System von vier flüchtigen Substanzen; die allgemeine Gleichung dafür lautet: $\frac{p_1 \cdot p_2}{p_3 \cdot p_4} = f(T)$. Je nachdem HgS oder Hg oder beide auch in festem Zustande zugegen sind, vereinfacht sich die Beziehung. Vf. ließ bei 440° H_2 auf HgS mit oder ohne Zusatz von Hg einwirken. Im ersten Falle ist der Partialdruck des entstehenden H_2S vom Gesamtdruck abhängig, im zweiten Falle beträgt er konstant 85,26 Proz. Bei der Einw. von H_2S auf überschüssiges Hg ergaben sich Abweichungen von der Theorie, die sich wahrscheinlich dadurch erklären, daß der H_2S beim Zuschmelzen der Röhren teilweise zers. wird. *A.*

H. v. Steinwehr. Über die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei starken Elektrolyten[2]). — Die bei der Auflösung von Elektrolyten stattfindende Kontraktion kann man als eine von der Konz. der Moll. und Ionen abhängige Veränderung des *Binnendruckes* auffassen. Vf. leitet thermodynamisch den Einfluß einer solchen Änderung auf die K. ab. Zur zahlenmäßigen Bewertung dieser Korrektion zieht er die von Arrhenius bestimmte Neutralsalzwirkung bei der Inversion des Rohrzuckers heran. Aus der Vergrößerung der Dissoziation der Essigsäure durch KCl verschiedener Konz. berechnet er die gleichzeitige Zunahme des Binnendruckes und daraus die K. von NaCl und KCl für den Binnendruck des reinen W. Die Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz werden auf diese Weise erheblich verringert. *A.*

Frank K. Cameron und Lyman J. Briggs. Gleichgewicht zwischen Carbonaten und Bicarbonaten in wässerigen Lösungen[3]). — Durch Lsgg. von Bicarbonaten wird ein feuchter Luftstrom so lange geleitet, bis Gleichgewicht zwischen der Lsg. und dem in der Luft enthaltenen CO_2 angenommen werden kann. Dann wird die Lsg. mit $KHSO_4$-Lsg. titriert, wobei zuerst Phenolphtaleïn, dann Methylorange als Indicator dient. Die Vff. nehmen an, daß wegen der langsamen Einstellung des hydrolytischen Gleichgewichts die erste Titration den Gehalt an $CO_3'' + OH'$, die zweite Titration den Gesamtalkaligehalt, die Differenz also den Gehalt an HCO_3' angibt. Die Versuche werden mit

---

[1]) Compt. rend. 132, 1411—1413. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 685—687. — [3]) J. physic. Chemistry 5, 537—555.

den Hydrocarbonaten von Na, K, Ca und Mg bei verschiedenen Temperaturen und Konzz. ausgeführt. Das Verhältnis von Carbonat zu Hydrocarbonat, wenn die Lsgg. sich mit Luft von gewöhnlichem CO_2-Gehalt im Gleichgewicht befinden, nimmt mit steigender Temperatur zu, ebenso wächst es mit steigender Gesamtkonz. zunächst sehr stark, um von einer gewissen Konz. an nahezu konstant zu bleiben und schließlich in einigen Fällen wieder abzunehmen. *A.*

M. Berthelot. Phosphorsäure und Erdalkalichloride[1]). — Vf. versetzt Phosphorsäure mit wechselnden Mengen $BaCl_2$ (bzw. $CaCl_2$ oder $MgCl_2$) und NaOH, wobei die Lauge teils rasch auf einmal, teils tropfenweise zugefügt wird. Aus der Rk. der Fl. nach Ausfallen des Niederschlages gegenüber Methylorange und Phenolphtaleïn berechnet er die Zus. der ausgefallenen und der in Lsg. gebliebenen einfachen oder Doppelphosphate. In weiteren Versuchsreihen wird die Phosphorsäure durch die Salze PO_4H_2Na und PO_4HNa_2 ersetzt. Die Ergebnisse, die durch zeitliche Änderungen der Zus. der mit der Lsg. in Berührung bleibenden Niederschläge kompliziert sind, lassen sich nicht im Auszuge wiedergeben. *A.*

Gaetano Magnanini. Über einige chemische Gleichgewichte zwischen sauren Salzen und wenig löslichen Salzen[2]). — Vf. untersucht die Löslichkeitsbeeinflussung verschiedener Salzpaare. Saures Kaliumtartrat ist in K_2SO_4-Lsgg. ($^1/_{10}$-, $^1/_{50}$-, $^1/_{100}$-n) löslicher als in W., was sich durch chemische Einw. der Salze erklärt. Saures Kaliumoxalat wirkt dagegen nicht chemisch auf das Tartrat ein, und zwar ist das Tartrat besonders in $^1/_{10}$-n-Oxalatlsg. weniger l. als in W. Das Kaliumbitartrat erhöht die Löslichkeit von $CaHPO_4$ und $CaSO_4$ in W., wirkt also chemisch darauf ein. Die Zufügung von Weinsäure, sowie Weinsäure und CO_2 zu saurem Kaliumtartrat und Gips erhöht die Löslichkeit des Gipses. Die Diskussion dieser Resultate wird in Aussicht gestellt. *Ba.*

A. Miolati und Mascetti. Beitrag zur Kenntnis einiger anorganischer Säuren[3]). — Vff. diskutieren den Neutralisationsvorgang von Säuren verschiedener Basizität und verschiedenen Dissoziationsgrades in seiner Beziehung zur elektrischen Leitfähigkeit. Es wird dann bei anorganischen Säuren die Abhängigkeit der spez. Leitfähigkeit von der Menge der zugesetzten Base untersucht, und aus der Form der Kurve werden Schlüsse auf die Eigenschaften der Säuren gezogen. Die untersuchten Säuren sind: Schweflige, selenige, Selen-, Tellur-, Chrom-, Arsen-, phosphorige, arsenige, Bor-, Jod-, Überjodsäure. Aus der großen Zahl ihrer Beobachtungen ziehen Vff. folgende allgemeinere Schlüsse: Einige anorganische Säuren verhalten sich analog der Säure $[PtCl_4(OH)_2]H_2$. Der Theorie entsprechend zeigen die Säuren, welche H-Atome von verschiedenen sauren Eigenschaften haben, anomales elektrisches Verhalten. Beim Titrieren zeigen diese Säuren je nach dem Indicator verschiedene Basizität. Um dem Verhalten der einbasischen Salze einiger Säuren Rechnung zu tragen, muß man ihnen eine doppelte Formel zuschreiben; doch ist möglicherweise eine teilweise Spaltung in einfache Moll. vorhanden. *Ba.*

---

[1]) Compt. rend. 133, 5—20. — [2]) Gazz. chim. ital. 31, II, 542—549. — [3]) Daselbst 31, I, 93—139.

Reaktionsgeschwindigkeit. Katalyse.

Paul Rohland. Reaktionsfähigkeit und Temperatur[1]). — Während die Reaktionsgeschwindigkeit stets mit der Temperatur zunimmt, ist dies mit der Reaktionsfähigkeit nicht immer der Fall. Es gibt Stoffe, die bei mittlerer oder hoher Temperatur an Reaktionsfähigkeit einbüßen, wofür Vf. einige Beispiele bringt. *A.*

William Duane. Über die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen[2]). — Vf. empfiehlt zwei physikalische Methoden zur Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten. Die erste beruht auf der Beobachtung der zeitlichen Änderung des Brechungsvermögens. Das Bild eines beleuchteten Spaltes wird durch die reagierende Fl. auf eine langsam bewegte photographische Platte geworfen. Zur Vermeidung von Dispersion ist der Flüssigkeitstrog in zwei keilförmige Hälften geteilt, von denen die eine die reagierende Fl., die andere das Endprod. enthält. Aus der auf der Platte erhaltenen Kurve läßt sich der Fortschritt der Rk. quantitativ ablesen. Bei der zweiten Methode werden die Volumänderungen der reagierenden Fl. gemessen. Diese befindet sich, sei es allein oder mit einer indifferenten Fl. überschichtet, in einer Glasspirale, die in eine mit Quecksilber gefüllte Kapillare endet. An der Verschiebung des Quecksilbermeniskus wird die Volumänderung und damit der Fortschritt der Rk. gemessen. Wegen des großen Einflusses der Temperatur auf das Volum befindet sich die Spirale in einem Thermostaten, der durch elektrische Reguliervorrichtung auf $^1/_{2000}$ bis höchstens $^1/_{1000}{}^0$ konstant gehalten wird. Die Brauchbarkeit der beiden Methoden wird am Beispiel der Inversion von Rohrzucker bei Ggw. verd. H Cl gezeigt. *A.*

T. Ericson-Aurén und Wilh. Palmaer. Über die Auflösung von Metallen. I[3]). — Die Auflösung von Metallen in Säuren folgt nicht den Gesetzen der chemischen Massenwirkung, wie an den Versuchen von Ericson[4]) mit Zink und sauren Lsgg. gezeigt wird. Vff. versuchen daher, die Auflösung der Metalle durch galvanische Lokalströme zu erklären, wobei als Kathode die das Zn verunreinigenden edleren Metalle aufzufassen sind. Die EMK des Elementes: Zn | Zn-Lsg. | Säure | H_2 in Pb okkludiert, wird unter Berücksichtigung der Überspannung des H an Pb berechnet und die Auflösungsgeschwindigkeit der Stromstärke proportional gesetzt; die so berechneten Werte stimmen mit den Beobachtungen befriedigend überein. Die Theorie der Lokalströme in Verbindung mit der Erscheinung der Überspannung erklärt die langsame Auflösung der reinen Metalle, die Nichtauflösung von amalgamiertem Zink und den geringen Einfluß der Temperatur auf die Auflösungsgeschwindigkeit von Metallen. *A.*

Kurt Arndt. Über die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniumnitrits[5]). — Reine Baryumnitritlsg. wurde mit den berechneten Mengen Ammoniumsulfatlsg. bei konstanter höherer Temperatur (60 bis 80°) gemischt und die Geschwindigkeit der N-Entw. gemessen. Durch graphische Interpolation werden die zu jeder NH_4NO_2-Konz. gehörigen

---

[1]) Chemikerzeit. **25**, 931—933. — [2]) Sill. Amer. J. [4] **11**, 349—356. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **39**, 1—13. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. **27**, 209; JB. f. 1898, S. 241. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. **39**, 64—90.

Geschwindigkeiten ermittelt. Eine Temperaturerhöhung um 10° verdreifacht die Geschwindigkeit. $(NH_4)_2SO_4$ und $NaNO_2$ erhöhen die Geschwindigkeit, andere Salze verringern sie. NH_3 verringert schon in sehr kleiner Konz. die Rk. erheblich, während sehr kleine Säuremengen sie bedeutend steigern. Daraus wird gefolgert, daß die geringe Menge hydrolytisch abgespaltener HNO_2 der primär reagierende Stoff ist, und zwar wird der Hydrolysengrad des Ammoniumnitrits bei 70° zu etwa $^1/_4$ Proz., bei 75° zu etwa $^1/_2$ Proz. berechnet. Der Einfluß der Salzzusätze wird teils durch doppelte Umsetzung, teils durch Beeinflussung der elektrolytischen und hydrolytischen Dissoziation erklärt. *A.*

C. Montemartini und U. Egidi. Untersuchungen über die Phosphorsäuren. 1. Hydratationsgeschwindigkeit der Metaphosphorsäure[1]. — Vff. bestimmen die Geschwindigkeit der Rk.: $HPO_3 + H_2O = H_3PO_4$. Das Fortschreiten der Rk. wird acidimetrisch an der Zunahme der H-Ionen erkannt. Temperatur 23 bis 25°. Da das W. praktisch konstant bleibt, so verläuft die Rk. nach der ersten Ordnung. Die K. hat in den verschiedenen Versuchsreihen etwas verschiedene Werte, und zwar wächst sie mit steigender Konz. der angewandten HPO_3-Lsg. Vff. führen dies auf katalytische Einw. der H-Ionen zurück. *Ba.*

A. Schükarew. Über polymolekulare chemische Umwandlungen[2]. — Vf. untersucht die Ordnung der Rkk. zwischen *Jodiden* und *Ferrisalzen* oder anderen Oxydationsmitteln, indem er vor dem Zusammengeben der beiden reagierenden Stoffe eine bestimmte, sehr kleine Menge Thiosulfatlsg. und als Indicator Stärkelsg. zufügt und nun jodometrisch die Zeit bestimmt, in welcher das Thiosulfat durch das bei der Rk. gebildete J gerade verbraucht ist und freies J sich auszuscheiden beginnt. Aus den bei wechselnden Konzz. gemessenen Zeiten läßt sich berechnen, mit wieviel Moll. die einzelnen Stoffe an der Rk. teilnehmen. Die Rk. ist im allgemeinen monomol. für das Ferrisalz und nahezu bimol. für das Jodid, verläuft also wohl nach den Gleichungen: $FeCl_3 + 2KJ = FeJ_2 + 2KCl + Cl$; $Cl + KJ = KCl + J$. Aber auch CaJ_2, SrJ_2 und ZnJ_2 reagieren bimol., so daß die J-Ionen das Maßgebende sein müssen. Die Reduktion von CrO_3 durch Metalljodide findet ohne Ggw. von Säuren nur langsam statt; sie ist für CrO_3 monomol., während die für die Jodide und die katalysierenden Säuren gefundenen Ordnungszahlen schwer erklärlich sind. Die Rk. zwischen NaJ, $NaNO_2$ und $C_2H_4O_2$ ist polymol. für jeden der reagierenden Stoffe. *A.*

C. Vallée. Einwirkung einiger Säuren auf die Erdalkalicarbonate in Gegenwart von Alkohol[3]. — Dem A. ähnlich verhindern auch Aceton und Methylalkohol die Zers. von $CaCO_3$ durch Essigsäure. 10 ccm n-H_2SO_4, auf 100 ccm mit A. verd., gelangen durch $CaCO_3$, wenn auch langsam, zu völliger Neutralisation. Bei Zusatz verd. A. geht die Rk. schneller. Wenn man an Stelle von n-H_2SO_4 $4 \times$ n-H_2SO_4 zusetzt, so geht die Rk. anstatt in 4 Monaten in 40 Tagen zu Ende. 10 ccm n-Essigsäure, mit A. auf 100 ccm verd., werden durch überschüssiges $CaCO_3$ in $3^1/_2$ Monaten zur Hälfte neutralisiert. Auch hier wird eine Beschleunigung der Rk. bei Zusatz verdünnteren A. gefunden. *Ba.*

---

[1] Gazz. chim. ital. **31**, I, 394—400. — [2] Zeitschr. physik. Chem. **38**, 353—368. — [3] Bull. soc. chim. [3] **25**, 393—395.

Stefan Bugarszky. Über die Geschwindigkeit der Einwirkung von Brom auf Äthylalkohol [1]). — Bei gewöhnlicher Temperatur verläuft die Einw. von Brom auf Äthylalkohol nur nach der Gleichung: $2 C_2H_5OH + 2 Br_2 \longrightarrow CH_3CO_2C_2H_5 + 4 HBr$, was durch quantitative Bestimmungen festgestellt wird. Kinetische Messungen in alkoh.-wäss. Lsg. (80 Vol.-Proz. A.) bei 25° ergaben bei der Berechnung der Ordnung der Rk. nach den verschiedenen Methoden zwar einen nahezu monomol. Verlauf, der aber durch ein Rk.-Prod. gestört wird. Als Ursache der Störung wurde die Rk. $Br_2 + HBr \rightleftarrows HBr_3$ gefunden, die sich in jedem Augenblick bis zum jeweiligen Gleichgewicht vollzieht. Die Geschwindigkeitsgleichungen unter Berücksichtigung dieser Nebenrk. werden aufgestellt und integriert. Durch Vorversuche einerseits in sehr verd. Lsg. (wo die zweite Rk. zu vernachlässigen ist), andererseits bei großem HBr-Überschuß werden die Geschwindigkeitskonstante k der ersten und die Gleichgewichtskonstante K der zweiten Rk. annähernd ermittelt und dann durch zahlreiche Messungsreihen bei wechselnden Konzz. genau bestimmt. Es wird (Zeit in Minuten) $k = 0{,}1052$ und $K = \frac{[Br_2].[HBr]}{[HBr_3]}$ (in 80 vol.-%igem A.) $= 0{,}00441$ gefunden. Einige Folgerungen der elektrolytischen Dissoziationstheorie werden bestätigt, insbesondere verläuft die Rk. bei Ggw. von $HgBr_2$ rein monomol., weil dieses die Br-Ionen wegfängt. *A.*

W. Ostwald. Über Katalyse. Vortrag, gehalten in der gemeinschaftlichen Sitzung der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe der 73. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Hamburg am 26. September 1901 [2]). — Redner geht aus von der Aufstellung des Begriffes der katalytischen Wirkungen durch Berzelius und erörtert nacheinander folgende Gruppen von Erscheinungen: 1. Auslösungen in übersättigten Gebilden. 2. Katalysen in homogenen Gemischen. 3. Heterogene Katalysen. 4. Enzymwirkungen. Die Definition: „Ein Katalysator ist jeder Stoff, der, ohne im Endprod. einer chemischen Rk. zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert“, umfaßt die vorliegenden Tatsachen, ohne eine Ansicht über die Ursachen der katalytischen Wirkungen auszusprechen. Die bisherigen Theorien der Katalyse schweben zurzeit noch in der Luft, da ihre messende Durcharbeitung eben nur in Angriff genommen ist. Die wissenschaftliche Kenntnis und Beherrschung der katalytischen Erscheinungen muß auch in technischer Beziehung unabsehbare Folgen haben. *A.*

C. Zengelis. Zur Theorie der chemischen Katalyse [3]). — Vf. ist in einer griechischen Publikation schon früher zu derselben Theorie der chemischen Katalyse gelangt wie Euler [4]). In einigen Einzelheiten weicht er jedoch von diesem ab, besonders in den Annahmen über die Art der Ionenspaltung der Ester. *A.*

Karl Drucker. Über zwei Fälle von Katalyse im inhomogenen System [5]). — *Chromchloridanhydrid* löst sich in W. nur bei Ggw. von Katalysatoren mit merklicher Geschwindigkeit auf. Katalytisch wirksam

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 38, 561—601. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 995—1004. — [3]) Ber. 34, 198—199. — [4]) Ber. 33, 3202; JB. f. 1900, S. 138. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 36, 173—215.

sind außer $CrCl_2$ noch zahlreiche andere Reduktionsmittel in sehr verschiedenem Grade. An Versuchen mit Ferro-Ferrisulfatlsgg. zeigt Vf., daß die *Auflösungsgeschwindigkeit* bei annähend gleicher Oberfläche des $CrCl_3$ und gleichem Katalysatorzusatz annähernd konstant, bei wechselnden Konzz. der katalysierenden Fl. deren *Reduktionspotential* annähernd proportional ist. Versuche mit anderen wirksamen Reduktionsmitteln gaben weniger einfache Resultate. Vf. vermutet, daß die primäre Wirkung der Katalysatoren in der Erzeugung einer kleinen Menge $CrCl_2$ besteht. Auch die Auflösung des *Arsentrioxyds* in W. unterliegt katalytischen Einflüssen, vornehmlich des H-Ions. Die Auflösungsgeschwindigkeit wurde bei 25° an annähernd gleichen Oberflächen in Lsgg. von H_2SO_4, K_2SO_4, KCl und deren Mischungen, ferner von organischen Säuren und deren Salzen usw. bestimmt. Sie wurde für jede Versuchsreihe konstant gefunden und steigt in stark saurer Lsg. gegenüber W. auf den 30fachen Wert. Dabei wird das Gleichgewicht, die Sättigungskonz., nur unwesentlich verschoben. Auch OH-Ionen beschleunigen die Auflösung, daher auch hydrolytisch gespaltene Salze. *A.*

Karl Drucker. Zur Geschwindigkeit und Katalyse im inhomogenen System [1]). — Vf. diskutiert die Auffassung des Auflösungsvorganges als Diffusionsphänomen. Im Gegensatz zu Bruner und Tolloczko [2]) leitet er theoretisch eine Abhängigkeit der *Auflösungsgeschwindigkeit* vom Vol. der Fl. ab. An Versuchen mit *Benzoësäure* bestätigt er die Folgerung, daß die Geschwindigkeitskonstante dem Gesamtvolumen umgekehrt proportional ist. Die Versuche über die Auflösungsgeschwindigkeit von *Arsentrioxyd* [3]) werden ausgedehnt auf die Anwendung von HCl und NaOH als Katalysatoren. Beide wirken stark beschleunigend (NaOH stärker), ohne die Löslichkeit erheblich zu vermehren. Die Auflösungsgeschwindigkeit ist annähernd der Quadratwurzel aus der Konz. des Katalysators proportional. Für konstante Konz. des Katalysators bleibt die Geschwindigkeit auch bei Annäherung an die Sättigung konstant. *A.*

L. Bruner und St. Tolloczko. Über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper. II. Mitteilung [4]). — Die Versuche erstreckten sich auf die Auflösung von Benzoësäure (in Platten gegossen) und Gips (teils abgeschliffene Alabasterplatten, teils Marienglaskristalle) und zeigten, daß die Auflösungsgeschwindigkeit vom Gesamtvol. der Lsg. unabhängig, dagegen von der Rührgeschwindigkeit stark abhängig ist. Auch die Struktur des festen Stoffes ist von Einfluß, die Auflösungsgeschwindigkeit von Marienglas war etwa dreimal kleiner als die von Alabaster, was Vff. auf die Verschiedenheit der Adhäsionsverhältnisse zurückführen. Im theoretischen Teile polemisieren die Vff. gegen die Auffassung des Lösungsvorganges durch Drucker [5]). *A.*

Johannes Brode. Katalyse bei der Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Jodwasserstoff [6]). — Äquivalente Mengen von JK, H_2SO_4 und H_2O_2 wurden bei Ggw. von Katalysatoren oder ohne solche bei 25°

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 36, 693—709. — [2]) Daselbst 35, 283; JB. f. 1900, S. 137. — [3]) Vgl. das vorstehende Referat. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 28, 314—330; vgl. bezüglich der I. Mitteilung JB. f. 1900, S. 137. — [5]) Vgl. das vorstehende Referat. — [6]) Zeitschr. physik. Chem. 37, 257—307.

gemischt und durch zeitweilige Titration des abgeschiedenen J in entnommenen Proben die Reaktionsgeschwindigkeit gemessen. Diese ist der Konz. des H_2O_2 und der J-Ionen proportional; den H-Ionen kommt, wie durch Versuche mit verschieden starken Säuren nachgewiesen wurde, nur eine katalytische, ihrer Konz. proportionale Wirkung zu. Ferrosulfat (und ebenso Ferrisulfat) wirkt als Katalysator, und zwar steigt die Beschleunigung mit der Konz. des $FeSO_4$ linear an. $CuSO_4$, das allein kaum beschleunigend wirkt, steigert die Wirkung von $FeSO_4$. Besonders starke Katalysatoren sind Molybdänsäure und Wolframsäure, die noch in der Verdünnung 10^{-6} Mol. im Liter die Geschwindigkeit auf mehr als das Doppelte steigern. Bei der Kombination von zwei Katalysatoren ist die Wirkung teils rein additiv, teils verstärkt, teils verringert. Während die H-Ionen rein katalytisch wirken, sind bei den anderen Katalysatoren rasch verlaufende Zwischenrkk. mit dem H_2O_2 anzunehmen; insbesondere wird für die Molybdänsäure angenommen, daß sie sofort mit H_2O_2 zu nur sehr wenig in die Komponenten gespaltener *Permolybdänsäure* zusammentritt, die ihrerseits mit HJ reagiert. Der Beweis der Beständigkeit der Permolybdate auch in großer Verdünnung wird durch Ausschüttelungsversuche mit Ä. erbracht. *A.*

G. Bredig und K. Ikeda. Über anorganische Fermente. II. Die Lähmung der Platinkatalyse durch Gifte[1]. — Die Zers. von *Wasserstoffsuperoxyd* in H_2 und O_2 bei Ggw. von kolloidaler Pt-Lsg. verläuft als Rk. erster Ordnung, wird aber durch gewisse Zusätze erheblich verlangsamt. Es erwiesen sich als sehr starke „Platingifte": HCN, JCN, J_2, $HgCl_2$, H_2S, $Na_2S_2O_3$, CO, P, PH_3, AsH_3, $Hg(CN)_2$, CS_2; als mittelstarke Platingifte: $C_6H_5NH_2$, NH_2OH, Br_2, HCl, $C_2O_4H_2$, $C_5H_{11}NO_3$, AsO_2H, Na_2SO_3, NH_4Cl; einige andere Stoffe als schwache Gifte, als indifferent oder als beschleunigend. Bei HCN genügt die Konz. 1 Mol. in 21000000 l, um die erste Hälfte der Rk. mit nur halb so großer Geschwindigkeit ablaufen zu lassen als in giftfreier Lsg., doch tritt bei diesen und anderen Giften mit der Zeit „Erholung" ein. Als mögliche Ursachen für die Giftwirkung werden angeführt: Reduktion des im Pt gelösten O; chemische oder mechanische Verunreinigung der Pt-Oberfläche; chemischer Angriff des Pt; Änderung der Potentialdifferenz gegen die Lsg. und damit der Oberflächenspannung des Pt. Zwischen der Lähmung der H_2O_2-Katalyse durch Blut und durch Pt findet eine weitgehende, wenn auch nicht vollkommene Analogie statt. *A.*

W. Raudnitz. Die Lähmung der Platinkatalyse durch Gifte[2]. — Vf. hält die Ansicht von Bredig und Ikeda[3], daß die Platingifte nur den Katalysator beeinflussen, für unzutreffend. Nach Vertreibung der HCN wird H_2O_2 ebenso rasch zers. wie ohne Giftzusatz. *A.*

G. Bredig. Die Lähmung der Platinkatalyse durch Gifte. (Antwort an Herrn W. Raudnitz[4]). — Die Schlüsse von Raudnitz[5] sind unbewiesen. Eine Erholung von der Giftwirkung ist auch dann denkbar, wenn durch das Gift der Katalysator beeinflußt wird. *A.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **37**, 1—68. — [2]) Daselbst, S. 551—552. — [3]) Vgl. das vorstehende Referat. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **38**, 122—124. — [5]) Vgl. das vorstehende Referat.

G. Bredig und W. Reinders. Anorganische Fermente. III. Die Goldkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds [1]). — Kolloidale Goldlsg., durch elektrische Zerstäubung gewonnen, katalysiert in neutraler oder schwach saurer Lsg. die Zers. von H_2O_2 kaum merklich; die Wirkung wird aber durch Alkalizusatz ungeheuer gesteigert, bis zu einem Optimum der Alkalikonz. Wie beim Pt wird auch die Aktivität des Au durch äußerst geringe Spuren gewisser „Gifte" sehr stark vermindert. Bei $^1/_{80000}$ Mol. Au ist ein Zusatz von $^1/_{10^7}$ Mol. NaHS oder von $^2/_{10^8}$ Mol. KCN noch eben durch seine verzögernde Wirkung erkennbar. Die Reihenfolge des Giftzusatzes ist sehr wesentlich; die Lähmung ist viel größer, wenn das Gift zuerst mit dem Au ohne H_2O_2 in Berührung kommt. Zusatz von $HgCl_2$ beschleunigt, anstatt zu lähmen, wahrscheinlich infolge der Bildung von kolloidalem Hg, das ebenfalls als Katalysator wirkt. *A.*

G. Bredig. Die diastatischen Wirkungen des kolloidalen Platins und anderer Metalle [2]). — Vf. gibt eine Übersicht über die Haupttatsachen aus früheren Arbeiten, welche den Parallelismus der katalytischen und fermentativen Wirkungen darlegten. Insbesondere geht er auf die in seinen bekannten Arbeiten hervorgehobene Analogie zwischen dem kolloidalen Platin und den Diastasen ein, z. B. die Wirkung der Gifte, den starken Einfluß einer sehr geringen Menge des Katalysators, den Einfluß der Temperatur und die Fällbarkeit durch Elektrolyte. *Ba.*

G. Bredig. Analogien zwischen den diastatischen Wirkungen des kolloidalen Platins und denen der organischen Diastasen [3]). — Vf. erörtert besonders die Vergiftungserscheinungen des Platins, die in bezug auf die Natur und die Quantität der vergiftenden Stoffe mit den Fermentwirkungen große Ähnlichkeit haben. *Ba.*

Carl Ernst. Über die Katalyse des Knallgases durch kolloidales Platin [4]). — Vf. untersucht die langsame Verbrennung von Knallgas in Ggw. von Bredigscher kolloidaler Pt-Lsg. Das Knallgas wurde elektrolytisch entwickelt und seine Volumabnahme gemessen. Die Pt-Lsg. befand sich in einem Jenenser Kolben, der durch eine Kapillare mit der Gasbürette in Verbindung stand, durch einen Wassermantel auf konstanter Temperatur gehalten und mittels Elektromotor in schräger Stellung rasch rotiert wurde. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß bei einer Rotationsgeschwindigkeit von mindestens 100 Touren in der Minute die Volumabnahme des Gases konstant wurde, so daß die Absorptionsgeschwindigkeit des Gases in der Fl. groß genug war, um in jedem Augenblick Sättigung zu erreichen. Das Prod. der Rk. ist nur W.; H_2O_2 und O_3 konnten nicht nachgewiesen werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der absoluten Menge Pt und — bei reinem Knallgas — dem Gesamtdruck des Gases. Ein Überschuß von H_2 oder O_2 wirkt nur als Verdünnungsmittel. Das kann so gedeutet werden, daß die gemessene Geschwindigkeit die der Absorption der Gase im Pt ist, und daß die Vereinigung der Gase in der Platinphase mit sehr großer Geschwindigkeit vor sich geht. Der Temperaturkoëffizient der Rk. ist sehr klein und wird bei höheren Temperaturen negativ; es lagern sich hier mehrere Einflüsse übereinander, darunter auch die Veränderung

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 37, 323—341. — [2]) Compt. rend. 132, 490—492. — [3]) Daselbst, S. 576—578. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 37, 448—484.

der kolloidalen Pt-Lsg. bei höherer Temperatur. Schließlich wurde noch der Einfluß von „Giften" untersucht und dieselbe Reihenfolge der Giftigkeit gefunden wie bei der Wasserstoffperoxydkatalyse durch kolloidales Pt, nämlich: HCN, JCN, $Na_2S_2O_3$, $HgCl_2$, H_2S, J_2, Br_2, PH_3, CS_2, NH_3O, HCl, $Hg(CN)_2$, $N_2H_4.H_2SO_4$, As_2O_3, C_6H_5OH. Ameisensäure wirkt wie bei H_2O_2 auch hier beschleunigend. *A.*

Rudolf Höber. Über Platinkatalyse [1]. — Es wird gezeigt, daß diejenigen chemischen Verbb., die die katalytische Wirkung von kolloidalem Pt beeinträchtigen, auch die EMK einer *Knallgaskette* mit Pt-Elektroden vermindern, und zwar macht sich die Wirkung meist nur an der Sauerstoffelektrode geltend. Die Versuche wurden an Ketten von folgendem Typus ausgeführt: $O_2 \mid \underset{c_1}{HCl} \mid NaCl \mid \underset{c_2}{HCl} \mid O_2$, $O_2 \mid H_2SO_4 \mid H_2$, $O_2 \mid K_2SO_4 \mid H_2$. Als Gifte für die O_2-Elektrode wirkten KCN und Hydroxylaminchlorhydrat, während KCl, NH_4Cl und CH_3NH_3Cl sich indifferent zeigten. Andere Stoffe, wie $(NH_4)_2S$ und CS_2, setzten das Potential beider Elektroden herab, $HgCl_2$ beträchtlich nur das der H_2-Elektrode unter gleichzeitiger Bildung eines weißen Staubes. Die Vergiftung der Oxydasen kann vielleicht auf analoge Vorgänge bezogen werden. *A.*

Otto Ruff. Katalytische Reaktionen. I. Aluminiumchlorid [2]. — Vf. fand, daß auch bei gewissen anorganischen Rkk. Aluminiumchlorid katalytische Wirkungen ausübt. So reagiert bei Ggw. von $AlCl_3$ *Sulfurylchlorid* mit Schwefel quantitativ nach der Gleichung: $SO_2Cl_2 + 2S = S_2Cl_2 + SO_2$, oder mit weniger Schwefel: $SO_2Cl_2 + S = SCl_2 + SO_2$. Ähnliche Rkk. gibt Sulfurylchlorid unter diesen Umständen mit HgS, Sb_2S_3, Sb_2S_5, SnS, SnS_2 und J. Die Rk. mit J wird außerordentlich heftig bei Ggw. von *Aluminiumjodid*, das Prod. ist dann entweder *Jodmonochlorid* oder *Jodtrichlorid*: $SO_2Cl_2 + 2J = 2JCl + SO_2$ oder $3SO_2Cl_2 + 2J = 2JCl_3 + 3SO_2$. Auch die Reaktionsfähigkeit von *Thionylchlorid, Phosphorpentachlorid, Arsentrichlorid* und *Antimontrichlorid* wird durch $AlCl_3$ gesteigert. Aus $AsCl_3$ und P wurde dabei eine ziegelrote, in $AsCl_3$ unl. Doppelverb. mit $AlCl_3$ erhalten; diese zers. sich mit W. unter Zurücklassung eines violettschwarzen Pulvers, das nach der Reinigung die Zus. PAs_4O_2 aufweist. Vf. nimmt an, daß die Ursache für die katalytische Wirkung zum Teil in den Eigenschaften intermediär gebildeter Aluminiumchloriddoppelverbb. zu suchen ist. Ein solches Zwischenprod. konnte bei der Rk. zwischen SO_2Cl_2, S und $AlCl_3$ isoliert werden, wobei wegen seiner Zersetzlichkeit zur Abscheidung, Reinigung und Analyse besondere Vorkehrungen getroffen werden mußten. Die Zus. entspricht sehr annähernd der Formel $AlSCl_7 = AlCl_3 . SCl_4$. Die Verb., die feine, schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlor abspaltende Nädelchen bildet, ist also als *Aluminiumchlorid-Schwefeltetrachlorid* aufzufassen. *A.*

Otto Ruff. Katalytische Reaktionen. II. Zerfall der Chlorsulfonsäure in Sulfurylchlorid und Schwefelsäure [3]. — *Chlorsulfonsäure* im geschlossenen Rohr auf 170 bis 190° erhitzt, zers. sich nach der Gleichung: $2SO_3HCl \rightleftarrows SO_2Cl_2 + H_2SO_4$ bis zu einem Gleichgewicht. Für

---

[1] Pflügers Arch. **82**, 631—640; Ref. Chem. Centr. **72**, I, 7. — [2] Ber. **34**, 1749—1758. — [3] Daselbst, S. 3509—3515.

die Umkehrung der Rk. ist Bedingung die Ggw. von geringen Mengen SO_3, während mit 90%iger H_2SO_4 keine Chlorsulfonsäure entsteht. Das Gleichgewicht ist gleichzeitig dasjenige des Systems $SO_3 + HCl$. Der Zerfall der Chlorsulfonsäure geht bei Ggw. gewisser Metallsalze schon beim Sdp. der Säure (152 bis 153°) vor sich. Von den untersuchten Metallsalzen wirken am stärksten katalytisch Hg und seine Salze. Diese Rk. läßt sich technisch verwerten zur Darst. von *Sulfurylchlorid*. Der Katalysator ändert im vorliegenden Falle nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern verschiebt auch etwas das Gleichgewicht, was Vf. auf Veränderung des Mediums durch die Auflösung des Hg-Salzes zurückführt. *A.*

Hans Euler. Zur Theorie katalytischer Reaktionen[1]. — Allen Katalysen liegt nach der Theorie des Vfs. ein gemeinsamer Vorgang zugrunde, die Vermehrung einer oder mehrerer derjenigen Molekülarten, durch welche die Rk. vor sich geht, d. h. der in die Rk. eingehenden Ionen. Bei der *Esterbildung* und Zers. besteht daher der Effekt des Katalysators in der Vermehrung des Ionenprod. des reagierenden Systems. Wenn der Katalysator auch das Gleichgewicht nicht verschiebt, so erhöht er doch den tatsächlich bei gegebener Zeit außerhalb des Systems als freie Energie gewinnbaren Teil der maximalen Arbeit, weil er die Widerstände vermindert. Für die Annahme, daß alle Rkk. durch Vermittelung der Ionen stattfinden, werden eine Reihe von Stützen angeführt. Insbesondere spricht dafür der Zusammenhang zwischen der D. C. eines Lösungsmittels und seinem Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Auch die *Neutralsalzwirkung* bei der Zuckerinversion und Esterverseifung läßt sich auf eine Beeinflussung der Dissoziation der reagierenden Stoffe zurückführen. Schließlich gibt Vf. noch eine Deutung für den Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit im Sinne seiner Theorie. *A.*

Ernst Cohen. Studien über die Inversion[2]. — Schon aus früheren Versuchen anderer Forscher geht hervor, daß Rohrzucker und Invertzucker Säurecharakter haben. Zur quantitativen Prüfung dieser Eigenschaft untersuchte Vf. den Einfluß, den verschiedene Zuckerarten auf die Geschwindigkeit der Verseifung von Äthylacetat durch NaOH ausüben. Die Versuche wurden bei 25° ausgeführt, der Ester und die — in einem besonderen App. aus Na-Metall hergestellte — Lauge in $^1/_{40}$ n-Konz. angewandt. Die Geschwindigkeitskonstante der bimol. Rk. ergab sich in rein wäss. Lsg. zu 6,86 (Zeit in Minuten gezählt), durch die Ggw. von *Rohrzucker*, *Invertzucker*, *d-Glucose* oder *d-Fructose* in $^1/_5$ n- bis $^1/_{80}$ n-Lsg. wurde sie stark erniedrigt, während Mannitlsg. nur geringen Einfluß hat. Invertzucker zeigt stärkeren Säurecharakter als Rohrzucker, d-Fructose stärkeren als d-Glucose. *A.*

Carl Kullgren. Über die Einwirkung von Nichtelektrolyten bei Verseifung von Äthylacetat[3]. — $^1/_{40}$ n-Äthylacetat wurde durch $^1/_{40}$ n-NaOH bei 20,7° in Ggw. verschiedener Mengen von Rohrzucker, Glycerin, Methylalkohol, Äthylalkohol oder Aceton verseift und die Reaktionsgeschwindigkeit gemessen. Durch sämtliche untersuchte Nichtleiter

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **36**, 641—663; vgl. JB. f. 1900, S. 138. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **37**, 69—83. — [3]) Daselbst, S. 613—622.

wird die Geschwindigkeitskonstante herabgedrückt, bei weitem am meisten durch Rohrzucker. In diesem Falle erklärt sich die Verzögerung durch die Bildung von Na-Saccharat, und das Gleichgewicht, bis zu dem diese Verb. sich bildet, läßt sich aus den Versuchen berechnen. Bei Glycerin kann eine gleiche Ursache nur teilweise, bei den übrigen Stoffen gar nicht ausschlaggebend sein. Auch durch Veränderung des Dissoziationsgrades der NaOH oder der inneren Reibung der Lsg. kann die Verzögerung nicht erklärt werden. Vf. nimmt vielmehr mit Arrhenius an, daß nur ein Teil der Moll. des Esters aktiv ist, und daß dieser Anteil durch Änderung des Mediums herabgesetzt wird. *A.*

Angelo Coppadoro. Über den gegenseitigen Einfluß von zwei katalytischen Reaktionen in demselben Medium[1]. — Vf. untersucht die Beeinflussung der Inversionsgeschwindigkeit des Zuckers bei Ggw. von H-Ionen wechselnder Konz. durch Zusatz von Methylacetat, und umgekehrt die Änderung der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat durch Zusatz von Zucker. Es soll an diesen Beeinflussungen erkannt werden, ob die Säure nur durch ihre Ggw. wirkt, oder ob sie intermediär in Rk. tritt und hierbei einen der beiden zu katalysierenden Stoffe bevorzugt. Vf. kommt auf Grund umfangreicher Versuche zu dem Schluß, daß der Zucker auf die K. der Methylacetatkatalyse keinen Einfluß hat, wenn man sein Volum in der Lsg. in Rechnung zieht, und daß das Methylacetat die Zuckerinversionsgeschwindigkeit lediglich insofern beeinflußt, als es das Medium der Rk. verändert. *Ba.*

Victor Henri. Über das Gesetz der Wirkung des Invertins[2]. — Filtrierte Invertinlsgg., aus Hefe hergestellt, wurden bei 25° auf Rohrzuckerlsgg. wechselnder Konz., zum Teil auch unter Zusatz von Dextrose und Lävulose oder unter nachträglichem Zusatz weiterer Rohrzuckermengen zur Einw. gebracht. Die Inversion wurde polarimetrisch verfolgt. Die Rk. verläuft nicht monomol., sondern schneller, sie gehorcht den Gleichungen (a = Anfangskonz. des Rohrzuckers, x = Konz. des Invertzuckers, t = Zeit, k_1 = Geschwindigkeitskonstante):

$$\frac{dx}{dt} = k_1\left(1 + \frac{x}{a}\right)(a - x) \qquad 2k_1 = \frac{1}{t}\, ln \frac{a+x}{a-x}.$$

k_1 zeigt innerhalb eines Versuches befriedigende Konstanz, auch wenn neuer Rohrzucker zugesetzt wird, ein Beweis, daß das Ferment während der Rk. — wenigstens bei 25° und innerhalb 24 Stunden — nichts von seiner Wirksamkeit einbüßt. Dagegen hängt k_1 von a ab, indem es um so größer ist, je kleiner die Anfangskonz. des Rohrzuckers, ohne daß es dieser umgekehrt proportional wäre. Bis zu etwa 20 Proz. Inversion wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch eine gerade Linie dargestellt, in Übereinstimmung mit obigen Formeln. *A.*

---

[1]) Gazz. chim. ital. 31, I, 424—450. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 39, 194—216.

Anorganische Chemie.

Allgemeine analytische Methoden.

Allgemeines. — Clifford Richardson. Einheitlichkeit in der technischen Analyse [1]). — Vf. betont die große Wichtigkeit der Frage, führt eine Reihe von Beispielen auf für die in der Praxis auftretenden großen Analysendifferenzen, gibt einen Überblick über die von vielen Seiten unternommenen Versuche, in dieser Sache vorwärts zu kommen, und gibt selbst Anregungen. *J.*

Heinrich Göckel. Über Definition von Meßinstrumenten und Meßflüssigkeiten [2]). — Vf. beklagt die in der Praxis vorhandene Unsicherheit beim Gebrauch von Instrumenten zur Bestimmung des spez. Gew., zur Volummessung von Fll. usw., die besonders davon herrührt, daß bei den meisten Instrumenten nur die Temperatur zu ersehen ist, bei der die Messung vorzunehmen ist, und nicht die Temperatur des W., auf die das spez. Gew. usw. bezogen wird. Auch in bezug auf die Ablesung bestehen Verschiedenheiten, die an den Instrumenten nicht erkennbar sind. Erhebliche Unsicherheit zeigen auch z. B. die Alkoholometer, von denen drei Arten in Gebrauch und verwechselbar sind. Vf. schlägt für die verschiedenen Meßinstrumente eine Bezeichnungsweise vor, die die Art des Gebrauchs sofort auf dem Instrumente selbst erkennen läßt. *J.*

Gotthard Bulnheim. Die Benutzung des spezifischen Gewichtes beim Verdünnen und Einengen von Flüssigkeiten [3]). — Vf. stellt Formeln auf, nach denen man dünne oder dicke Extrakte auf ein bestimmtes spez. Gew. bringen kann, indem man mittels der gegebenen Formel ausrechnet, bis auf welche Menge die ursprüngliche Fl. einzudampfen ist. Vf. erläutert seine Methode an Beispielen. *Tr.*

Chemische Fabrik Helfenberg, A.-G., vorm. Eugen Dieterich in Helfenberg bei Dresden. Verfahren zur Herstellung von Reagenzpapier, welches gegen zwei oder mehr chemische Stoffe gleichzeitig empfindlich ist. [D. R.-P. Nr. 123666] [4]). — Der Papierbogen wird zunächst mit schmalen Isolierstreifen aus wasserundurchlässigen, möglichst indifferenten Streichmassen (Ceresin, Lack, Wachs, Paraffin od. dgl.) versehen. Danach werden in die noch leeren Zwischenräume die verschiedenen Reagenzstoffe aufgetragen. *Gthr.*

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 20, 324—339. — [2]) Chemikerzeit. 25, 1084—1086. — [3]) Apoth.-Zeitg. 16, 822. — [4]) Patentbl. 22, 1329.

Karl Dieterich. Eine neue Form von Reagenzpapier [1]). — Vf. beschreibt die Herstellung von Reagenzpapier, das auf einem und demselben Streifen mehrere Indicatoren, z. B. Lackmus rot und blau, in dünnen, durch eine isolierende Schicht von Paraffin usw. getrennten Streifen nebeneinander enthält. Dasselbe wird von der Chemischen Fabrik Helfenberg, A.-G., Helfenberg, als „Duplitest" hergestellt (D. R.-P. Nr. 123666). *J.*

Karl Dieterich. Neue höchst empfindliche Reagenzpapiere [2]). — Vf. beschreibt ein von H. Zellner zum Patent angemeldetes höchst empfindliches Reagenzpapier, bei dem der Farbstoff, der als Indicator dienen soll, auf einem für den Umschlag passenden dunkeln Untergrunde entsteht. Als Untergrund dient ein neutraler substantiver, schwarzer Farbstoff und auf diesem ist mit einer spirituösen Lacklsg. emulgierte Fluoresceïnlsg. aufgetragen, die bei den geringsten Spuren von Alkalien eine besonders schöne Fluoresceïnrk. gibt. Dies Papier ist so empfindlich, daß ganz reines, destilliertes W., welches die minimalste Spur NH_3 enthält, die genannte Rk. zeigt. *Tr.*

Dr. Heinrich Zellner in Hannover. Verfahren zur Herstellung haltbaren Reagenzpapiers von großer Empfindlichkeit. [D. R.-P. Nr. 124922] [3]). — Durch Behandlung des Papiers mittels eines schwarzen, substantiven Farbstoffs wird ein dunkler Untergrund geschaffen und auf die so präparierte Fläche wird die Emulsion einer *Fluoresceïnlsg.* mit einer neutralen Spirituslackfl. aufgetragen. *Gthr.*

Walther Hempel. Über das Zerkleinern von Substanzen [4]). — Vf. hat vergleichende Versuche über die Abnutzung von Gußeisen, Flußeisen, gehärtetem Stahl, Porzellan, Flaschenglas, Achat, Hartguß bei der Verwendung zum Pulvern harter Materialien angestellt und gefunden, daß Reibschalen aus gehärtetem Stahl sich am besten bewähren, während Achat selbst von gewöhnlichem Flaschenglas in bezug auf Widerstandskraft übertroffen wird. Es verlor z. B. bei gleicher Beanspruchung eine Reibschale aus Stahl 5 mg, aus Achat 41 mg. Vf. gibt Anleitung zur einfachen Herstellung einer Reibschale aus gehärtetem Stahl. *J.*

C. B. Murray. Mechanischer Erzreiber für Laboratoriumsgebrauch [5]). — Der App. arbeitet mit ganz geringer Kraft (Elektromotor oder Wasserturbine) und ahmt die Bewegungen des Pistills einer Handachatreibschale nach. Die Wirkung ist natürlich eine große. *J.*

M. C. Schuyten. Kritische Bemerkungen über Schmelzpunktsbestimmungen [6]). — Vf. hält die bisherigen Verfahren zur Schmelzpunktsbestimmung und ihre Ergebnisse für unzulänglich und die Auffindung einer neuen Methode für erwünscht. *Ba.*

Qualitative und Gewichtsanalyse. — F. Emich. Mikrochemischer Nachweis von Alkalien und Säuren. Notiz über die Auffindung kleiner Mengen von Ozon und Wasser [7]). — Vf. weist mit Hilfe von eigenartig präparierter blauer und roter Lackmusseide, die mikroskopisch bei

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 1091 (1901). — [2]) Pharm. Zeitg. 46, 592—593. — [3]) Patentbl. 22, 1561. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 843—844 (1901). — [5]) Amer. Chem. Soc. J. 23, 198—199. — [6]) Handelingen van het vijfde Vlaamsch Natuur- en Geneeskundig Congres, gehouden te Brugge op 29 September 1901; Ref. Chem. Centr. 72, II, 1326. — [7]) Wien. Akad. Ber. 110, II b, 612—620.

250 facher Vergrößerung angewandt wird, noch folgende Mengen alkalischer und saurer Substanzen nach: $3 . 10^{-7}$ mg NaOH, $5 . 10^{-7}$ mg Na_2CO_3, $10 . 10^{-6}$ mg $Ca(OH)_2$, einige Hunderttausendstel mg organischer Basen, $5 . 10^{-7}$ mg HCl, HNO_3, H_2SO_4, $3 . 10^{-6}$ mg Essigsäure usw. Er konstatiert damit z. B. auch die Zers., die 0,1 mg Glas (auch Jenaer Glas) beim Reiben mit 1 mg W. erleidet. Ozon wird in geringen Mengen nachgewiesen durch Einw. auf Körper, die dadurch saure oder alkalische Rk. annehmen; W. bei hygroskopischen Substanzen gleichfalls mikroskopisch durch Zunahme der Leitfähigkeit. *J.*

Fr. Faktor. Natriumthiosulfat, $Na_2S_2O_3 + 5 H_2O$, als Reagens in der qualitativen Analyse[1]). — Auf trockenem und nassem Wege läßt sich $Na_2S_2O_3$ zum Nachweise bestimmter Elemente verwerten. Mn-Salze blähen sich beim Glühen mit $Na_2S_2O_3$ auf und geben unter H_2S-Entw. grünes MnS. Antimonverbb. geben bei gleicher Behandlung erst eine orangerote, dann eine schwarzgraue Masse, die sich oberflächlich mit einer weißen Oxydschicht überzieht. Cd-Salze liefern gelbes CdS, Zinnoxydulsalze dunkelbraunes SnS, neutrale und saure Chromate geben braungrünes Cr_2O_3. Eine zusammengeriebene Mischung von Chinon und $Na_2S_2O_3$ färbt sich grünlichblau. Auf nassem Wege läßt sich $Na_2S_2O_3$ wie folgt verwerten. Thalliumsalze geben in alkalischer Lsg. mit $Na_2S_2O_3$ einen weißen, beim Kochen sich lösenden Niederschlag, Säure scheidet braunes Tl_2S ab. Molybdänsaure Salze, $Na_2S_2O_3$ und HCl liefern einen dunkelblauen Niederschlag. Analoge Behandlung von wolframsauren Salzen gibt einen weißen Niederschlag und eine blau gefärbte Fl. Chromsäure gibt mit $Na_2S_2O_3$ einen braunen Niederschlag, HgO liefert in der Wärme schwarzes HgS, letzteres bekommt mit $Na_2S_2O_3$ eine feurig rote Farbe, Mennige färbt sich dunkler. Benutzt man bei der Elektrolyse von $Na_2S_2O_3$ Cadmiumelektroden, so scheidet sich gelbes CdS ab, der eine Pol bleibt blank, der andere wird schwarz. Auch andere Metallelektroden (Pb, Ag, Cu, Sn, Fe, Zn, Ni, Co, Tl) liefern entsprechende Sulfide bei gleicher Behandlung. Bei Elektroden von Al und Mg entstehen die Hydroxyde und H_2S wird absorbiert. Vf. hält die Entstehung von Sulfiden durch den elektrischen Strom in Ggw. von $Na_2S_2O_3$ als für die qualitativen Analysen von Legierungen geeignet. *Tr.*

Joseph W. Richards. Notizen über einige Lötrohrproben[2]). — Vf. macht Angaben über einige Proben im geschlossenen und offenen Rohr, Flammen-, Reduktionsproben und Proben auf F, As und Si. *J.*

Charles Lathrop Parsons. Die Anwendung von metallischem Natrium bei der Lötrohranalyse[3]). — Mittels Na_2CO_3 sind Reduktionen vor dem Lötrohr ziemlich schwer auszuführen. Bei Verwendung reinen Natriums sind nach Hempel umständliche Maßregeln nötig. Vf. hat gefunden, daß diese ganz überflüssig sind und Oxyde und andere Substanzen, in Pulverform in ein abgeschnittenes Stück Na eingewickelt, auf Holzkohle mit größter Leichtigkeit reduziert werden. Bei Mineralien tritt die Reduktion mit etwas geringerer Sicherheit ein. *J.*

A. Sartori. Tabellen zur Berechnung quantitativer chemischer Analysen, unter Zugrundelegung der von Landolt, Ostwald und

[1]) Pharm. Post **34**, 840—842; vgl. auch JB. f. 1900, S. 143. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **23**, 213—215. — [3]) Daselbst, S. 159—161.

Seubert für die Praxis empfohlenen Atomgewichtszahlen [1]). — Tabellenwerk. J.

H. Wislicenus. Verfahren und Apparat zur exakten Veraschung [2]). — Der App. besteht im wesentlichen aus einem Tiegel mit Deckel, der so eingerichtet ist, daß er die Verbrennungsluft stark vorgewärmt von der Peripherie aus gleichmäßig und ruhig strömend zur Substanz treten läßt. Der App. wird von W. C. Heräus in Hanau geliefert. Die Arbeit bringt viel Literatur über Veraschung. J.

R. W. Thatcher. Die indirekte Wägung quantitativer Niederschläge. Eine schnelle und genaue Methode, das Gewicht eines Niederschlags zu bestimmen, ohne ihn von der Fällungsflüssigkeit zu trennen [3]). — Das unbekannte Gew. des in der Fällungsfl. suspendierten Niederschlags ergibt sich aus der Formel $x = \frac{d.(a - bd')}{d - d'}$, in der a das Totalgewicht einer bestimmten Menge der Suspension, b das Totalvolumen, d das spez. Gew. des Niederschlags und d' das spez. Gew. der Fällungsfl. ist. Das spez. Gew. des Niederschlags muß für jeden Niederschlag ein für allemal bestimmt werden. Die übrigen Werte sind leicht und schnell zu bestimmen. Die Bestimmungen werden in Geisslers Pyknometer ausgeführt. Vf. gibt eine Reihe gut stimmender Beleganalysen, bei denen der Niederschlag $AgCl$, $BaSO_4$, Ca-Oxalat, NH_4-Phosphormolybdat und CuO war. Auch werden die spez. Geww. dieser Niederschläge gegeben. Die Methode dürfte in Fällen, in denen ein Niederschlag schwer von der Fl. zu trennen ist, die Analyse erleichtern und beschleunigen. J.

Elektroanalyse. — A. Classen. Über den Genauigkeitsgrad elektroanalytischer Arbeitsmethoden, sowie über die kathodische Abscheidung von Kohlenstoff, Schwefel und Phosphor [4]). — Die Arbeit enthält eine sehr scharfe Zurückweisung der Kritik, die Emil Göcke [5]) an den elektroanalytischen Arbeitsmethoden übt. J.

Hans Verwer. Über die Bildung von Kohlenstoff bei der Elektrolyse von Ammoniumoxalatlösungen [6]). — Vf. hatte im Gegensatz zu Avery und Dales [7]) zusammen mit Groll [8]) gefunden, daß aus Ammoniumoxalatlsgg. elektrolytisch abgeschiedenes Fe kohlenstofffrei ist. Er hat nun — in Übereinstimmung mit einer neuen Veröffentlichung von Avery und Dales [9]) — festgestellt, daß die äußeren Bedingungen von wesentlichem Einfluß sind. Fe fällt bei stärkerer Spannung (und Stromdichte) kohlenstofffrei, bei schwächerer kohlenstoffhaltig aus. Der Kohlenstoff entsteht durch kathodische Reduktion der gebildeten Kohlensäurereste, die erst dann in erheblichem Maße eintritt, wenn nur noch wenig Fe in der Lsg. ist. Wird eine Elektrolyse vor völliger Ausfällung des Fe unterbrochen, so ist das Fe immer kohlenstofffrei. Das Kathodenmaterial ist von Bedeutung. Auch Kupfer, Zink, Kobalt und Nickel können kohlenstoffhaltig ausfallen. Der Kohlenstoff scheint in der Form

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 40, 201—376. — [2]) Daselbst, S. 441—449. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 23, 644—668. — [4]) Chemikerzeit. 25, 173. — [5]) Inaug.-Diss. Bonn 1900. — [6]) Chemikerzeit. 25, 792—793. — [7]) Ber. 32, 64; JB. f. 1899, S. 669. — [8]) Ber. 32, 2233; JB. f. 1899, S. 669. — [9]) Ber. 32, 806; JB. f. 1899, S. 669.

von Carbid vorhanden zu sein. Praktisch ist man in der Lage, stets kohlenstofffreie Niederschläge zu erhalten. *J.*

Maßanalyse. — Julius Wagner. Die Einteilung der acidimetrischen und alkalimetrischen Indicatoren[1]). — Vf. verwirft die von Glaser[2]) vorgeschlagene, jetzt von diesem ausführlich[3]) dargestellte Einteilung der acidimetrischen und alkalimetrischen Indicatoren und schlägt folgende Einteilung vor: A. Indicatoren mit einwertigem charakteristischen Ion. 1. Mit einwertigem charakteristischen Anion. 2. Mit einwertigem charakteristischen Kation. B. Indicatoren mit mehrwertigem Ion. 1. Mit positivem und negativem Ion (amphotere Elektrolyte). 2. Mit ein- und zweiwertigem Anion oder Kation. Die Hauptgruppen dieser Einteilung unterscheiden sich praktisch hauptsächlich durch das Fehlen bzw. Auftreten einer Zwischenfarbe, die unter Umständen die Bestimmung verschiedener Anionen bzw. Kationen mit Hilfe desselben Indicators gestattet. Die Gruppe A 1 umfaßt viele Indicatoren, während in den übrigen Gruppen, besonders in B 2, Bedürfnis für neue Vertreter vorliegt. Es gehören zu A 1 (die Reihenfolge entspricht der Stärke als Säure): Jodeosin, Cochenille, Fluoresceïn, Alizarin, Orseille, p-Nitrophenol, Rosolsäure, Tropäolin 000, Curcuma, Curcumin W., Flavescin, Lackmoid, Lackmus, Phenolphtaleïn und Poirriers Blau; zu A 2: Methylviolett und Dimethylamidoazobenzol; zu B 1: Tropäolin 00, Methyl- und Äthylorange bzw. ihre Säuren (Helianthin), Kongorot und Benzopurpurin; zu B 2: Alizarinsulfosäure, Galleïn, wahrscheinlich Phenacetolin und vielleicht Curcumafarbstoffe und Hämatoxylin. *J.*

A. Kufferath. Über den Gebrauch einiger Indicatoren bei künstlicher Beleuchtung[4]). — Vf. ermittelt die Empfindlichkeit der zu Ammoniaktitrationen, z. B. bei Kjeldahlschen N-Bestimmungen, geeigneten Indicatoren bei verschiedener künstlicher Beleuchtung und findet, daß Acetylenlicht bei denjenigen Indicatoren, die, wie Methylorange, Cochenille, Corallin, Alizaringrün B und Resorcin, zwischen zweierlei Farben umschlagen, den Vorzug vor elektrischem Glühlicht und Auerlicht verdient, während die Wahl der Lichtquelle von untergeordneter Bedeutung ist, wenn der Umschlag in anderer Weise erfolgt, wie beim p-Nitrophenol, Luteol, Fluoresceïn. Es wird auch besonders der Einfluß der NH_3-Salze auf die Schärfe des Umschlags studiert. *J.*

Berthelot. Studien über die Neutralisation. Über die Titration der Säuren und Basen komplexer Natur mit Farbstoffen[5]). — Die Untersuchung erstreckt sich auf Lackmus, Methylorange, Phenolphtaleïn, Poirriers Blau in Anwendung auf Glycocoll, Leucin, Oxybenzaminsäuren, Asparaginsäure, Hippursäure, Taurin, Harnsäure, Gemische von Hippursäure mit Phosphaten und von Glycocoll mit Binatriumphosphat. *J.*

Otto Schmatolla. Grundlagen und Indicatoren der Sättigungsanalyse[6]). — Vf. bespricht den Einfluß einer carbonathaltigen Lauge beim Titrieren, wenn man Phenolphtaleïn, Rosolsäure oder Methylorange

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 27, 138—151. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 273; JB. f. 1899, S. 325. — [3]) Glaser, Indicatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie, Wiesbaden 1901. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 916—918 (1901). — [5]) Compt. rend. 132, 1377—1382. — [6]) Pharm. Zeitg. 46, 440—441.

benutzt. Phenolphtaleïn hält Vf. unter diesen Umständen für den brauchbarsten der 3 Indicatoren. Da die Empfindlichkeit desselben gegen Alkalimonocarbonate nur um den zehnten Teil so groß ist als gegen Ätzkali, so ist zwecks Zers. der Bicarbonate ein Kochen der Lauge nötig. Man beginnt mit dem Kochen bei der eingetretenen Farblosigkeit bzw. bei der ersten sich etwa 3 Sek. haltenden Rotfärbung. Rosolsäure ist von den 3 genannten Indicatoren am wenigsten scharf und zuverlässig. Gegen Alkalimonocarbonat ist Phenolphtaleïn empfindlicher als Methylorange oder Rosolsäure. *Tr.*

C. A. Jungclaussen. Phenolphtaleïn als Indicator bei der Sättigungsanalyse[1]). — Vf. ist nicht wie Schmatolla[2]) der Ansicht, daß bei der Sättigungsanalyse Phenolphtaleïn der zuverlässigste Indicator ist. Soll man mit Phenolphtaleïn in der Siedehitze, und zwar während längerer Zeit arbeiten, so fallen die Vorzüge, welche genannter Indicator in der Kälte zeigt, fort, und man ersetzt ihn deshalb besser bei Mineralsäuren durch Cochenille, bei organischen Säuren durch empfindliche Lackmustinktur. *Tr.*

Otto Schmatolla. Phenolphtaleïn als Indicator[3]). — Vf. antwortet auf die Kritik, welche seine frühere Arbeit von Seiten von C. Jungclaussen erfahren hat. Nach Vf. soll es vorteilhafter sein, die Erhitzung der zu titrierenden Lauge nicht zu Anfang, sondern erst gegen Ende anzusetzen, und er gibt hierfür eine Erklärung durch die verschiedene Zersetzbarkeit der in einer carbonathaltigen Lauge beim Titrieren unter genannten Bedingungen entstehenden Bi- bzw. Sesquicarbonate. *Tr.*

C. A. Jungclaussen. Phenolphtaleïn als Indicator bei den Sättigungsanalysen des D. A. IV[4]). — Vf. hat bei Titrationen mit Kalilaugen bei Anwendung von Phenolphtaleïn einerseits und Jodeosin andererseits Differenzen gefunden, die von dem Carbonatgehalt der Laugen herrühren. Er empfiehlt, Phenolphtaleïn als Indicator ganz aufzugeben und Cochenille bzw. gereinigte Lackmustinktur anzuwenden. Phenolphtaleïn genügte zwar für die acidimetrischen Bestimmungen des D. A. III, aber nicht für alle Bestimmungen des D. A. IV, zu denen Normalkalilauge oder deren Verdünnungen gebraucht werden. *J.*

C. A. Jungclaussen. Weiteres über Normallaugen und Indicatoren in der Acidimetrie[5]). — Nach Vf. kann n-KOH für die Untersuchungen nach dem D. A. B. IV ohne Fehler aus frischem oder zweckmäßig aufbewahrtem Kali caust. alcoh. depur. dargestellt werden. Man stellt gegen n-HCl oder n-Oxalsäure mit Hilfe von Phenolphtaleïn in der Kälte ein. Das Carbonat der Lauge wirkt auf das Phenolphtaleïn in der Kälte nicht störend ein, einerlei, ob man von sauer nach alkalisch oder umgekehrt titriert. Die Resultate sind übereinstimmend, sofern ein weiterer W.-Zusatz vermieden wird. Alle weiteren Angaben in dieser Mitteilung sind in früheren Arbeiten des Vfs. schon besprochen und werden zum Schluß nur nochmals zusammengefaßt. *Tr.*

Heinrich Zellner. Fluoresceïn als Indicator[6]). — Vf. empfiehlt das ihm von Arnold zu diesem Zwecke vorgeschlagene *Fluoresceïn* für

---

[1]) Pharm. Zeitg. 46, 474. — [2]) Daselbst, S. 440; vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Pharm. Zeitg. 46, 592. — [4]) Arch. Pharm. 239, 353—358; Apoth.-Zeitg. 16, 595—596. — [5]) Daselbst, S. 664—666. — [6]) Pharm. Zeitg. 46, 100.

die Alkalimetrie und Acidimetrie als Indicator. Ggw. von Alkalicarbonaten ist auf den Indicator, der sich besonders für die NH_3-Bestimmung eignet, ohne Einfluß. Als Lsg. benutzt Vf. eine solche, die 0,4 g Fluorescein in 50 g 90 bis 94⁰/₀igem A. enthält, und der 30 g W. zugesetzt sind. *Tr.*

Cyril G. Hopkins. Methoden der Titerstellung saurer Lösungen[1]). — Vf. vergleicht folgende Methoden der Titerstellung: 1. HCl mittels AgCl. 2. H_2SO_4 mittels $(NH_4)_2SO_4$. 3. Durch metallisches Na. 4. Durch kristallisierten Borax. 5. Durch Elektrolyse von $CuSO_4$. 6. Oxalsäure mittels Fe und Permanganat. Er kommt zu dem Resultate, daß die beiden ersten Methoden die besten sind, die Eisenmethode für Oxalsäure gut anwendbar ist und die Kupfermethode keine besonderen Vorzüge besitzt. *J.*

Herm. Thiele und Hans Deckert. Zur Titerstellung von Kaliumpermanganatlösung mit Eisen[2]). — Vff. zeigen, daß bei Verwendung verschiedener Sorten reinen Eisens, wie Ferrum red., Ferrum met. in lam. pro anal. usw., manchmal noch größere Fehler begangen werden als bei Anwendung von Blumen- oder Klaviersaitendraht; dieselben können fast 0,8 Proz. betragen, wenn man das Fe zu 99,8 Proz., und fast 1 Proz., wenn man es zu 99,6 Proz. annimmt, während Oxalsäure, auch solche verschiedener Darst., gute und für praktische Zwecke genügend übereinstimmende Werte gibt. *J.*

J. Gailhat. Modifizierung der manganimetrischen Methode[3]). — Die Bestimmung oxydabler Substanzen, die erst beim Kochen auf Permanganat wirken, scheiterte bisher daran, daß die Permanganatlsgg. sich dabei selbst zersetzten. Vf. untersuchte diese Selbstzersetzung näher und fand, daß dieselbe bei Lsgg., die nicht mehr als 15 Proz. $KMnO_4$ und wenigstens 20 Proz. Schwefelsäure enthalten, gering und von der Dauer des Kochens unabhängig ist. Er gründet hierauf eine Untersuchungsmethode, indem er eine derartige Lsg. einmal *mit*, einmal *ohne* Zusatz der oxydablen Substanz kocht und nachher mit Oxalsäure zurücktitriert. *J.*

A. Ålander. Ein Beitrag zur Bestimmung von Kaliumpermanganat mittels Natriumhyposulfits[4]). — Bei der Untersuchung, ob die Einw. von Natriumhyposulfit auf Chamäleon nach der „Tetrathionatformel“ $2KMnO_4 + 6(Na_2S_2O_3, 5aq) = 3Na_2S_4O_6 + 3Na_2O + K_2O + 2MnO_2 + 30aq$ oder nach der „Sulfatformel“ $8KMnO_4 + 3(Na_2S_2O_3 + 5aq) = 3Na_2SO_4 + 3K_2SO_4 + K_2O + 8MnO_2 + 15aq$ stattfindet, kommt der Vf. zu dem Resultat, daß die Sulfatformel die eigentliche Rk. ausdrückt, während aller Wahrscheinlichkeit nach auch eine Nebenrk. nach der Tetrathionatformel stattfindet. *J.*

Lunge. Über die Herstellung der Natriumarsenitlösung für die Maßanalyse[5]). — Vf. begründet die Richtigkeit der Vorschrift Mohrs in Lunges „Taschenbuch“ zur Herstellung der Natriumarsenitlsg. gegenüber den Ausführungen von Petriccioli und Reuter[6]). *J.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **23**, 727—740. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. **14**, 1233—1234 (1901). — [3]) Bull. soc. chim. [3] **25**, 395—402. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. **40**, 574—577. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. **14**, 1293 (1901). — [6]) Daselbst, S. 1181.

Perrin. Titerstellung einer Hyposulfitlösung [1]. — Die Abwägung reinen Jods zur Titerstellung ist schwierig und unbequem. Vf. erzeugt die bestimmte Menge Jod, indem er eine Kaliumjodatjodidlsg. mit titrierter Säure versetzt, wobei die Jodatjodidlsg. sowohl wie die Hyposulfitlsg. genau neutral sein müssen. Vf. erörtert dann die Herstellung einer alkalischen Hyposulfitlsg. *J.*

Hermann v. Huber. Über die Titration des Alkaligehaltes in Gegenwart von Hypochloriten, Chloraten und Chromaten [2]. — Diese Bestimmungen sind für die Verfolgung vieler elektrolytischer Vorgänge von Wichtigkeit. Alkalien lassen sich bei Gegenwart von Chromsäure nicht mit Phenolphtaleïn titrieren; bei der Titration mit Methylorange tritt Farbenumschlag erst ein, wenn alles Chromat in Bichromat überführt ist; Hypochlorit zerstört die Indicatoren. Gute Resultate gibt folgendes Verfahren: Das vorhandene Hypochlorit wird durch neutrales Na_2SO_3 oder Na-Thiosulfat zerstört, die Chromsäure durch $BaCl_2$ aus der Lsg. abgeschieden und ein aliquoter Teil des Filtrats titriert. *J.*

Gasanalyse. — Clemens Winkler. Lehrbuch der technischen Gasanalyse [3]. — Wohl wenige Lehrbücher verdienen so den Zusatz „Auf Grund eigener Erfahrung bearbeitet“ wie das vorliegende. Gilt doch Vf. als Begründer der technischen Gasanalyse, wie Bunsen als derjenige der wissenschaftlichen. Die in den 10 Jahren seit dem Erscheinen der vorigen Auflage aufgekommenen Neuerungen sind nur insoweit berücksichtigt worden, als sie sich praktisch bewährt haben und in ein Lehrbuch hineinpassen. Die Beschreibung der Analysenmethoden ist durch die zahlreichen der Praxis entnommenen Beispiele besonders anschaulich gestaltet. Für die vorkommenden Rechnungen benutzt Vf. aus didaktischen Gründen die Atomgewichte auf der Basis H = 1,00 und O = 15,88. *A.*

A. Samoiloff und A. Indin. Zur Methodik der Gasanalyse [4]. — Der von den Vff. beschriebene App. ist eine Modifikation des von Schaternikow und Setschenow [5] angegebenen App. Derselbe dient zu Absorptions- und eudiometrischen Bestimmungen. *J.*

Berthelot. Praktische Methoden einer schnellen Gasanalyse durch Spektroskopie [6]. — Die üblichen Methoden der spektralanalytischen Untersuchung von Gasen, bei der die Gase unter stark vermindertem Druck verwendet werden, ist für den Laboratoriumsgebrauch zu umständlich. Vf. hat mit dem früher von ihm [7] beschriebenen App. eine große Zahl von Gasen unter Atmosphärendruck untersucht. Die Resultate sind, nach Wellenlängen geordnet, in einer Liste zusammengestellt. Die gegebenen Zahlen machen keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit, da die Methode nur zur Orientierung über die Natur eines Gases dienen soll. *J.*

---

[1] Monit. scientif. [4] 15, 244. — [2] Zeitschr. Elektrochem. 7, 396—398. — [3] Dritte Auflage. gr.-8°. XII u. 224 S. Mit vielen in den Text eingedruckten Holzschnitten. Leipzig, Arthur Felix, 1901. — [4] Arch. f. Anat. und Phys., Physiol. Abt., 1901, S. 338—352; Ref. Chem. Centr. 72, II, 229—231. — [5] Zeitschr. physik. Chem. 18, 563; JB. f. 1895, S. 2738. — [6] Ann. chim. phys. [7] 23, 447—482. — [7] Daselbst [7] 11, 44; JB. f. 1897, S. 212.

Berthelot. Praktische Methode der Gasanalyse durch Elektrizität[1]). — Vf. stellt die im einzelnen nicht neuen Methoden zusammen, durch die man mittels kürzerer oder längerer Behandlung mit Induktionsfunken von 10 bis 12 mm Länge die meisten Gase qualitativ und teilweise auch quantitativ bestimmen kann. Die Untersuchung erstreckte sich auf folgende Gase: O, H, N, A, He, Cl, Br, J, F, N_2O, NO, nitrose Dämpfe, O-Cl-Verbb., SO_2, CO_2, CO, HCl, HBr, HJ, HF, H_2S, H_2Se, H_2Te, NH_3, PH_3, AsH_3, SbH_3, SiH_4, C_2H_2, andere Kohlenwasserstoffe, Methyläther und ternäre Verbb. von C, H und O, COS, CS_2, organische S-Verbb., $COCl_2$, organische Cl-, Br-, J-Verbb., Borchlorid, Fluorbor, SiF_4, PF_3, PF_5, SF_5, $(CN)_2$, HCN, Chlorcyan, Methylamin und organische N- und H-haltige Verbb. *J.*

A. Bement. Verbesserung am Orsatapparat[2]). — Beim Gebrauch des Orsatapparates entstehen häufig Fehler dadurch, das in den mit Glasröhren gefüllten Pipetten die Absorptionsfl. durch das in zentraler Lage befindliche Glasrohr schneller zurückweicht als in den übrigen Röhren und so Gas durch die untere Krümmung an die Luft austritt. Vf. vermeidet diesen Fehler durch eine gewellte Glasplatte, auf der die Röhrchen ruhen und die allen Röhren gleichmäßig freien Zugang zum gekrümmten Rohr verschafft. *J.*

E. Riegler. Eine einfache, rasch ausführbare gasvolumetrische Bestimmungsmethode der Chloride, der Chlorwasserstoffsäure, des Silbers und der Phosphate[3]). — Die Methode beruht darauf, daß AgCl mit Hydrazinsulfat und Natronlauge nach folgender Gleichung unter Freiwerden eines entsprechenden Vol. N reagiert: $4\,AgCl + N_2H_4 . H_2SO_4 + 6\,NaOH = 4\,Ag + 4\,NaCl + Na_2SO_4 + 6\,H_2O + N_2$. Zur Bestimmung von Chloriden, HCl und Ag wird das zuerst gefällte AgCl im Knop-Wagnerschen Azotometer zersetzt. Zur Bestimmung der Phosphate verfährt man in der Weise, daß man dieselben in Silberphosphat überführt, wofür genaue Vorschriften im Anschluß an Christensen gegeben werden, und das Silberphosphat in mit HNO_3 angesäuerter Lsg. durch NaCl als AgCl ausfällt, das dann wie oben weiter behandelt wird. *J.*

Apparate

Meßapparate. — A. Gawalowski. Chemische Wage für Wägungen bei konstanter Belastung[4]). — Dieselbe besteht aus einem Wagebalken, welcher auf der einen Seite ein System von festgeschraubten Belastungsringen trägt, während auf der anderen Seite ein Gehänge mit zwei übereinanderliegenden Schalen angebracht ist. Beim Wägen wird auf die obere der beiden Schalen das Maximalgew., für das die Wage konstruiert ist, aufgelegt. Die Belastungsringe halten dem Gew. und Schalen das Gleichgew. Die Substanz wird auf die untere Schale gebracht, das Maximalgew. entfernt und durch andere Geww. das Gleichgew. hergestellt. Die Differenz auf das Maximalgew. ergibt das Gew. der Substanz. Die Wage wird von Alois Kreidl-Prag ausgeführt. *B.*

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 23, 433—447. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 23, 57—58. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 40, 633—638. — [4]) Daselbst, S. 775.

F. Mach. Eine neue Tarierwage[1]). — Für größere Reihen gleichartiger Einwagen, wie sie in landwirtschaftlichen Versuchsstationen, Untersuchungsämtern und Handelslaboratorien öfters vorkommen, hat Vf., um die Zeit des Wägens abzukürzen, eine ungleicharmige umgekehrte Decimalwage mit selbsttätiger Schalenarretierung und Aushängevorrichtung konstruiert, wodurch die häufig notwendige Handhabung der Arretiervorrichtung vermieden wird. Die Schalen sind hintereinander angeordnet. Infolge der einfachen Konstruktion ist die Wage leicht zu reinigen und sehr haltbar. Dieselbe wird von W. Spoerhaus vorm. C. Staudinger u. Co. in Gießen ausgeführt. *B.*

B. Woringer. Ein neues Laboratoriumsbarometer mit automatischer Nulleinstellung[2]). — Um die zeitraubende Nulleinstellung, welche meist mit Hilfe einer gegen die Hg-Oberfläche gerichteten Spitze geschieht, zu vermeiden, verwendet Vf. ein weites Gefäß mit einem gegen die Hg-Oberfläche gerichteten Heber mit feiner Öffnung, dessen unteres Ende in einem kleineren Gefäß endigt, das mit dem eigentlichen Barometergefäß in einer horizontalen Scheidewand zusammengeschmolzen ist. Durch den Druck eines Gummiballons wird Hg vom unteren in das obere Gefäß gedrückt, während beim Nachlassen des Druckes so viel Hg zurückfließt, bis die feine Öffnung des Hebers über der Oberfläche steht. Die Oberfläche steht stets bis auf etwa 0,02 mm in derselben Lage. Das Barometerrohr ist unten verjüngt und durch eine Stahlverschraubung in dem Halse des Gefäßes befestigt. Eine Verdunstung von Hg ist bei diesem Instrument ausgeschlossen. Es wird des weiteren ein Nonius für Barometerablesungen beschrieben und eine Anzahl von Beobachtungen angeführt, aus denen ersichtlich ist, daß die wahrscheinlichen Fehler einer einzelnen Beobachtung innerhalb $^{3}/_{100}$ mm liegen. *B.*

G. W. Russel. Ein leicht zu konstruierendes Barometer[3]). — Dasselbe besteht aus einem V-Rohr von 8 bis 10 mm lichter Weite, dessen einer Schenkel kurz, der andere etwa 800 mm lang, zu einer Kapillare ausgezogen und graduiert ist. An letzterer ist oben ein zweimal rechtwinkelig gebogenes Rohr von 0,6 mm lichter Weite angeschmolzen, dessen freies Ende abwärts gebogen ist und ebenfalls eine Länge von etwa 800 mm besitzt. In dem kürzeren Schenkel des V-Rohres ist ein ⊢-Stück mittels Kork befestigt, dessen vertikaler Schenkel lang, der horizontale kurz mit Schlauch und Quetschhahn verschlossen ist. Der vertikale Schenkel endigt ebenfalls in einen Schlauch und dient zunächst zur Anbringung von Trockenröhren zum Trocknen des App. mittels eines trockenen Luftstromes, später zur Anbringung eines Trichters zum Füllen mit heißem Quecksilber, bis letzteres durch die oben angeschmolzene Röhre in ein untergestelltes Gefäß überfließt. Dann wird das Quecksilber in der Röhre ausgekocht, der Quetschhahn am Trichter geschlossen, der untere kurze Zeit geöffnet und wieder geschlossen. Man läßt den App. so einige Tage stehen und schm. die obere Kapillare ab. *B.*

A. Gawalowski. Adaptierung eines gewöhnlichen Wetterglases (Birne) zu einem Normalbarometer mit einfacher Nullpunktkorrektur[4]). — An das Brett des Wetterglases wird oberhalb der Birne ein starker

---

[1]) Chemikerzeit. **25**, 1139. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **38**, 326—330. — [3]) Amer. Chem. J. **25**, 508. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. **40**, 645.

Kork angeklebt, in dessen Bohrung ein mit Marke versehener Glasstab schwer beweglich ist. Steigt das Hg in der Barometerröhre, so fällt das Niveau in der Birne unter die Marke am Glasstab. Durch Abwärtsbewegung des Glasstabes wird das Niveau in die normale Höhenlage gebracht. *B.*

Georg Marpmann. Ein neues Gasvolumeter und dessen Anwendung[1]). — Vf. beschreibt einen von Robert Schreiber in Freienwald hergestellten App., der zur quantitativen Bestimmung der CO_2 und deren Entwickler, sowie von N und dessen Entwicklern (Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure, NH_3, Nitrit) dienen soll. Der App. besteht aus einer doppelt tubulierten Flasche, in deren einen Tubus eine mit Glashahn versehene Pipette, in deren zweiten Tubus ein kurzer Cylinder mit seitlichem Loch eingeschliffen ist, der eine zweite Pipette von gleicher Dimension wie die erste, jedoch ohne Hahn trägt. Die zersetzende Fl. befindet sich in dem Gefäß, der Gylinder enthält eine Absperrungsfl. Vor dem Gebrauch ist der App. auf seine Dichtigkeit zu prüfen. Neben diesem App., der hauptsächlich zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn dienen soll, beschreibt Vf. noch einen zweiten App., der zu chemischen Analysen im weiteren Sinne benutzt werden soll. Bei diesem App. sind zwei Pipetten (mit Thermometer von 10 bis 30° versehen) in die Tuben eines Gefäßes eingesetzt, tauchen aber nicht in die Fl. Die eine Pipette enthält die Probefl., die zweite eine Normalfl., mit der ein Vorversuch anzustellen ist, um die Menge des entwickelten Gases zu bestimmen, und beim zweiten Versuch die Menge der Substanz zu berechnen. Die Steigeröhre endigt in eine horizontale, an einem Maßstab befestigte Kapillare, ist an den App. angeschlossen und ermöglicht das genaue Ablesen von 0,01 bis 0,001 ccm. Diese horizontale Röhre enthält einen Hg-Faden als Index. Bezüglich der Einzelheiten des App., seiner Verwendung und der zur Berechnung nötigen Tabellen sei auf das Original verwiesen. *Tr.*

G. Oddo. Ein neues Azotometer, welches mit der Sprengelschen Pumpe verbunden werden kann[2]). — Das Schiffsche Azotometer hat eine kleine Veränderung erfahren, welche gestattet, es in Verb. mit der Sprengelschen Pumpe zu benutzen, welche zwischen Verbrennungsrohr und Azotometer eingeschaltet wird. Es soll dadurch eine Abkürzung der Bestimmung erzielt werden. *B.*

G. Lunge. Du Ponts Nitrometer[3]). — Mit Rücksicht auf die Mitteilung Pittmanns über die Bestimmung von HNO_3 und Mischsäuren erhebt Vf. Einspruch dagegen, daß der App. als von Du Pont erfunden bezeichnet werde. Derselbe sei nichts anderes als das Gasvolumeter vom Vf., das von Du Pont nur in ganz unwesentlichen Punkten verändert worden sei; und diese Veränderungen seien vom Vf. längst an anderen Stellen angedeutet worden. Andere Veränderungen würden die Gebrauchsfähigkeit des App. eher vermindern als erhöhen. Den Verschluß des Kompensationsrohres durch den speziellen Quecksilberverschluß hätten Du Pont sowohl wie Pittmann absolut nicht erkannt. Die Veröffentlichungen der letzteren enthielten durchaus keine Neuerungen und Verbesserungen. *B.*

---

[1]) Pharm. Centr.-H. 42, 451—455. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 10, II, 268; Gazz. chim. ital. 31, II, 215. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 20, 100—101.

Allerton S. Cushman. Mitteilung über einige modifizierte Formen physiko-chemischer Meßapparate. Über eine modifizierte Form des Ostwaldschen Bürettenkalibrators [1]. — Um die sorgfältigen und schwierigen Wägungen zur Eichung der Pipette zu vermeiden, hat Vf. den Stiel der Pipette mit einer Teilung versehen. Es ist nur notwendig, dafür zu sorgen, daß, wenn die Pipette bis zur unteren Marke gefüllt ist, ungefähr weitere 2 ccm den Meniscus bis zur Mitte der Teilung bringen. Die Bürette wird bis zum Nullpunkt gefüllt und die Pipette bis zur unteren Marke; dann werden die ersten 2 ccm der Bürettenfüllung in die Pipette übergelassen und der Stand an der Pipettenskala abgelesen und so fort, bis die Bürette leer ist. Um die Korrektionen anzubringen, ist es nur notwendig, die Pipettenskala gegen die der Bürette durch einige Teilfüllungen der Pipette abzuprüfen. Die Korrektionen können nach irgend einer der gebräuchlichen Methoden ausgeführt werden. Für die meisten Arbeiten können geringe Abweichungen vernachlässigt werden, während größere Abweichungen einen konstanten Fehler in eine Beobachtungsreihe hineinbringen. Mit Hilfe dieser Anordnung läßt sich schnell und leicht die Zuverlässigkeit einer Bürettenteilung feststellen, ohne einer einzigen Wägung zu bedürfen. *B.*

C. A. Bell. Quecksilberpipette für Kalibrierung [2]. — Die vom Vf. empfohlene Pipette hat sich für alle Kalibrierungen als praktisch erwiesen, weil sie leicht für jedes Maß gemacht und ein für alle praktischen Zwecke konstantes Hg-Vol. liefert. Sie besteht aus einem Hg-Reservoir aus einem weichen Jenaer Glasrohr von mäßiger Wandstärke. Am unteren Ende ist dasselbe zu einer Röhre mit einer Öffnung von 0,4 mm Durchmesser ausgezogen. Das obere Ende ist zu einer Kapillare ausgezogen, durch die an der engsten Stelle nur durch einen Druck einer wenigstens 15 cm langen Hg-Säule das Hg hindurchgedrückt werden kann. Ein solches Quecksilberreservoir wird luftdicht mit dem oberen Ende in einer etwas weiteren Röhre befestigt, welch letztere ebenfalls zu einer engeren Röhre verjüngt ist, welche durch einen Gummischlauch verschlossen ist. Das Eindichten der Pipette in die weitere Röhre kann entweder durch Gummi geschehen, besser jedoch durch Siegelwachs oder geschmolzenes $AgCl$. Zum Gebrauch wird das untere Ende der Pipette unter die reine Oberfläche von Quecksilber gebracht, angesaugt bis einige mm unter dem Ende der Kapillaren und durch einen Druck auf den Schlauch am oberen Ende festgehalten. Die Kapillare enthält bei einem Durchmesser von 0,008 cm mit einer Länge von 1 cm 0,00005 ccm Hg. Hebt man die Pipette senkrecht auf, so findet kein Verlust von Hg statt. Zum Entleeren wird der Druck auf den Schlauch aufgehoben, worauf das Quecksilber in feinem Strahle austritt. Der Rest, der in der Röhre zurückbleibt, wird nicht ausgeblasen, sondern durch Erwärmen mit der Hand ausgetrieben. Bei einer Reihe von Versuchen enthielt die Pipette 17 g Hg und hatte eine Ausflußöffnung von 0,05 cm Durchmesser. Die Hg-Geww. stimmten innerhalb 0,0005 g oder 0,00004 ccm. Die zu einer Kalibrierung benötigte Menge Hg beträgt ein Minimum, und das Metall erleidet keine Verunreinigungen, auch kommt es mit der Hand nicht in Berührung. *B.*

---

[1] Amer. Chem. Soc. J. **23**. 484. — [2] Chem. News **84**, 21—22.

L. W. Winkler. Über den Korrektionswert des Quecksilbermeniscus[1]). — Vf. hat den Korrektionswert des Quecksilbermeniscus von neuem bestimmt und mit dem von Bunsen bestimmten verglichen. Die Resultate sind in einer Tabelle dargestellt und daraus durch Interpolation weitere ermittelt worden. Vfs. Resultate weichen von denen Bunsens um ein beträchtliches ab und sind alle größer als diese. *B.*

E. Thilmany. Neue Laboratoriumsapparate. Ein praktischer Titrierapparat[2]). — Auf einem Holzkasten befinden sich mehrere Halter für Büretten. Unter der Abflußöffnung derselben stehen Glascylinder, welche in der Mitte nach oben gerichtete Tuben haben, durch welche Metallachsen hindurchgehen. Letztere tragen oben Querstäbe mit senkrecht dazu angebrachten Glasrührern. Die Metallachsen werden durch einen im Holzkasten liegenden Antrieb gedreht, wodurch der Inhalt der Glascylinder kräftig gerührt wird, während die Maßfl. aus den Büretten zuläuft. Der App. wird von Kaehler und Martini in Berlin hergestellt. *B.*

E. Thiele. Eine neue Bürettenform[3]). — Das untere Ende der Bürette ist schwach verjüngt, mit einer seitlichen Ausflußöffnung versehen und in eine Verschlußhülse eingeschliffen, die auf der Innenseite eine Rille hat. Durch Drehung der Bürette oder Verschlußhülse können Ausflußöffnung und Rille ganz oder teilweise zur Deckung gebracht werden, was ein Ablaufen der Bürette zur Folge hat, so daß der Verschluß nach Art der pharmazeutischen Tropffläschchen funktioniert. Damit die Verschlußhülse gleichzeitig zum Füllen der Bürette benuzt werden kann, ist an derselben gegenüber der Rille in der Höhe der Ausflußöffnung der Bürette ein Zuflußrohr angeschmolzen, welches durch geeignete Drehung der Hülse in Verb. mit der Bürette gebracht werden kann. *B.*

E. Zschimmer. Bürettenverschluß für feinere Titrationen[4]). — Statt der üblichen Verschlüsse empfiehlt Vf. einen Verschluß, der am oberen Ende der Bürette auf den Luftzutritt wirkt und so eine feine Regulierung der unten austretenden Fl. gestattet, ohne daß diese mit Glashähnen oder Gummi in Berührung kommt. Vor den Gießbüretten hat der App. den Vorzug der sichereren Hantierung. *J.*

C. Reinhardt. Sicherheitspipette mit Ventil im Saugrohr[5]). — In einer Erweiterung des Saugrohres einer Pipette der gebräuchlichen Form befindet sich ein Kugel-, Kegel- od. dgl.-Ventil, das beim Aufsteigen der Fl. im Saugrohr von ersterer gehoben und gegen das eingeschliffene Rohr gedrückt wird, dieses abschließend. *B.*

Rabe. Hahnmesser und Hahnteiler[6]). — Der Hahnmesser besteht aus einem Hahn, dessen Stellung und dadurch die in einer Rohrleitung hervorgerufene Drosselung abgelesen werden kann. Letztere wird durch die Niveaudifferenz, welche in einem Manometerrohr hervorgebracht wird, kenntlich gemacht und kann in vertikalen oder fast horizontalen Entfernungen gemessen werden. Zur Einstellung des Hahnmessers wird bei vollständig geöffnetem Hahn ein gemessener Gas- oder Flüssigkeits-

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 40, 403. — [2]) Chemikerzeit. 25, 115. — [3]) Daselbst, S. 46; Zeitschr. anal. Chem. 40, 405. — [4]) Chemikerzeit. 25, 10—11. — [5]) Daselbst, S. 25. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 177—178 (1901); vgl. auch JB. f. 1900, S. 151.

strom durch die Leitung geschickt, dann der Hahn, der am besten hinter dem Regulierhahn angebracht wird, so weit gedreht, bis das Manometer eine Druckdifferenz von etwa 150 mm Länge anzeigt. Diese Differenz bildet mit der Stellung des Hahnmesserhahnes das genaue Maß für den durchgeleiteten Strom. Aus der Abweichung läßt sich nach dem Satze, daß sich die Druckdifferenzen wie die Quadrate der Geschwindigkeiten verhalten, die Stromgeschwindigkeit berechnen. Der Hahnteiler wendet obiges Prinzip auf Mischung und Teilung an. Man stellt hierzu bei Mittelstellung des Hahnteilerhahnes durch besondere Hähne das Verhältnis der Zweigströme her und stellt den Hahnteilerhahn auf Druckgleichheit im Manometer. Diese und die Stellung des Hahnteilerhahns zeigen dann das Verhältnis der Zweigströme. Die Messungen gelten für Rohrleitungen beliebigen Querschnitts und beliebiger Temperatur. *B.*

M. Rudolphi. Eine neue Pyknometerform (Hohlcylinderpyknometer [1]). — An Stelle des Vollcylinderpyknometers, bei dem der Ausgleich der Pyknometerfl. ziemlich langsam vonstatten geht, verwendet Vf. ein solches, welches aus einem Hohlcylinder gebildet ist und an zwei gegenüberliegenden Stellen des oberen Randes zwei Röhrchen zum Füllen und Aussaugen trägt. Ist r_1 der Radius des inneren, r_2 der Radius des äußeren Cylindermantels, so ist der Inhalt des Pyknometers $(r_2^2 - r_1^2)\pi h$, die Dicke der Flüssigkeitsschicht, durch welche der Temperaturausgleich stattfinden muß, $= r_2 - r_1$. Der innere Radius beträgt am besten 0,4 bis 2 cm, der äußere 1,4 bis 4 cm. Gut haltbare Pyknometer sind schwer herzustellen. Dieselben sind von R. Müller-Uri in Braunschweig zu beziehen. *B.*

Defays, Sarasin u. Co. in Lille. Apparat zum Messen des spezifischen Gewichts von Flüssigkeiten. [D. R.-P. Nr. 123073] [2]). — In einem Behälter, der nach vorn durch eine Glaswand abgeschlossen ist, sind längs der hinteren Wand durch senkrechte Leisten mehrere Abteilungen gebildet. In jeder Abteilung befindet sich eine Kugel. Diese Kugeln haben gleiches Vol., aber verschiedene, bekannte D. Beim Einleiten von Fll. steigen die spez. leichten Kugeln in die Höhe, die schweren Kugeln bleiben am Boden, so daß aus dem Gew. der letzten in die Höhe gestiegenen Kugel auf die D. der Fl. geschlossen werden kann. Das Verfahren ist auch für Fll. unter hohem Drucke anwendbar. *Gthr.*

F. W. Jones. Ein Volumenometer [3]). — Der App. dient zur Bestimmung des spez. Gew. von Substanzen, die nicht mit W. in Berührung kommen dürfen, z. B. Sprengstoffen, die wasserl. Bestandteile enthalten. Derselbe besteht aus einer Gasmeßbürette mit 100 ccm-Teilung von einem Lungeschen Nitrometer. Das obere Ende derselben ist durch einen Glashahn mit einer kleinen hochgestellten Flasche verbunden, welch' letztere durch einen Stopfen mit Hahntrichter gut verschlossen ist. Die Flasche ist mit Hg gefüllt. Das untere Ende der Bürette ist mittels starken Schlauches mit einem graduierten Niveaugefäß verbunden. Man füllt die Bürette bis zum oberen Hahn mit Quecksilber, schließt den Hahn und senkt das Niveaugefäß, so daß das Quecksilber die dem

[1]) Physik. Zeitschr. 2, 447. — [2]) Patentbl. 22, 1324. — [3]) Chem. News 83, 100.

Barometerstand entsprechende Höhe einnimmt. Der Stand in der Bürette und im Niveaugefäß wird abgelesen. Bringt man in die obere Flasche die zu untersuchende Substanz, schließt den Trichterhahn und öffnet den Bürettenhahn, so nimmt das Quecksilber in der Bürette eine andere Stellung ein, die ebenfalls oben und unten abgelesen wird. Ist V_1 das Gasvol. der Flasche und Verbindungsröhren beim Barometerstand P, v das Gasvol. beim red. Druck p, so ist nach dem Boyleschen Gesetz $V_1 P = (V_1 + v) p$, $V_1 = \frac{v p}{P - p}$, auch ist $p = d + r$, worin d das Vol. des Hg im Rohre und r das des Hg in der Niveauflasche bedeutet. Daher ist $V_1 = v \frac{d + r}{P - d - r}$. Ist V das Vol. der leeren Flasche + Verbindungsröhre mit der Bürette, W die eingefüllte Menge Substanz, so ist $D = \frac{W}{V - V_1}$. Man erhält V durch Bestimmung von V_1 durch Einbringen bestimmter Voll. Quecksilber in die Flasche. *B.*

P. Beck. Eine Modifikation des Schumannschen Apparates zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von Cement[1]). — Vf. ersetzt die Terpentinölfüllung des App. von Schumann zur Bestimmung der D. für Cement durch eine solche aus CCl_4, welche vermöge ihrer geringen Viscosität ein schnelles Absetzen des Cements bewirkt; auch das Herabfließen der Fl. im Meßrohr erfolgt schneller, wodurch eine schnellere Ablesung ermöglicht wird. Ein Verlust durch Verflüchtigung des CCl_4 wird durch einen in der trichterförmigen Erweiterung des Meßrohres eingeschliffenen Glasstöpsel verhindert. Weitere Vorzüge des CCl_4 sind, daß er nicht brennbar ist, nicht verharzt und wegen seines niedrigen Sdp. leicht und vollständig durch Dest. wiedergewonnen wird. Auch der Cement kann nachher für weitere Untersuchungen benutzt werden. Das Meßrohr kann durch Metallfäden fest mit dem unteren Gefäß verbunden werden. Es sind noch einige Gefäße abgebildet, welche zum Abwiegen der Probe und Einfüllen in den App. dienen. Derselbe wird von C. Desaga in Heidelberg geliefert. *B.*

F. W. Streatfield und J. Davies. Apparat für die Schmelzpunktsbestimmung[2]). — Vff. finden an dem gebräuchlichen App. zur Schmelzpunktsbestimmung, bestehend aus Becherglas mit H_2SO_4 mit eingehängtem Thermometer und Rührer verschiedene Übelstände, als Verdampfen der H_2SO_4 beim Erhitzen, Verspritzen derselben beim Rühren oder Kochen derselben, Verdünnung der Säure beim unbenutzten Stehen an der Luft usw., und wollen dieselben vermeiden durch Bedecken des Becherglases durch einen gewölbten Glashelm, durch dessen Stutzen Thermometer und Rührer hindurchgeführt werden. *B.*

H. Kunz-Krause. Über ein mehrfach verwendbares Laboratoriumsstativ für Schmelz- und Siedepunktsbestimmung[3]). — Vf. beschreibt die Methoden zur Bestimmung des Smp., des Sdp., sowie einen App. für fraktionierte Dest. Bei den Schmelzpunktsbestimmungen handelt es sich um je einen App. für niedrig und hoch schm. Substanzen. Zu allen

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **40**, 646. — [2]) Chem. News **83**, 121. — [3]) Pharm. Centr.-H. **42**, 45—50; Chemikerzeit. **25**, 149—151.

diesen App. benutzt Vf. ein besonderes, aber von den üblichen Stativen nicht sonderlich sich unterscheidendes Gestell, das schließlich auch als Filtriergestell und Bürettenhalter dienen kann. *Tr.*

W. Ross Innes. Notiz über den Gebrauch des Pyridins bei Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedepunktsmethode [1]). — Es wird eine Anzahl von Versuchen beschrieben, bei denen das Pyridin als Lösungsmittel bei Mol.-Bestst. diente. Die Resultate sind in mehreren Tabellen zusammengestellt. Es geht aus denselben hervor, daß das Pyridin für obigen Zweck geeignet ist und normale Werte liefert. *B.*

C. N. Riiber. Eine Modifikation des Landsbergerschen Apparates zur Bestimmung der Siedepunktserhöhung [2]). — Die Landsbergersche Methode zur Bestimmung der Siedepunktserhöhung erfordert ziemlich große Mengen reiner Lösungsmittel. Bei dem vom Vf. konstruierten App. fließt das Lösungsmittel, nachdem die Dämpfe desselben kondensiert sind, wieder in das Siedekölbchen zurück. Durch den so bewirkten stetigen Kreislauf wird erzielt, daß man weit weniger Lösungsmittel braucht und daß eine Verunreinigung nur einen sehr geringen Einfluß ausübt, weil die in dem Siedekölbchen befindliche Fl. immer dieselbe Zus. hat und daher auch die von ihr entwickelten Dämpfe immer dieselbe Zus. und Temperatur besitzen. — Nach einer genauen Beschreibung des App. und seiner Handhabung bei den Messungen werden die Versuche mitgeteilt, welche Vf. mit reinen Substanzen von bekannter Molekulargröße ausgeführt hat. *E. S.*

A. Ragosine. Über das Viscosimeter Engler-Ragosine [3]). — An dem Englerschen Viscosimeter ist eine Veränderung angebracht worden, vermittelst welcher es ermöglicht ist, W. und Öl genau auf einer Temperatur von 50° zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde der Deckel des App. mit einem schlecht leitenden Material bekleidet, wodurch die Abkühlung wesentlich vermindert wurde. Die Erwärmung des W.-Bades geschieht durch eine mit diesem in Verb. stehende kupferne Schlange, die außer dem Bade durch eine Flamme erwärmt wird. Der Stift ist durchbohrt worden und wird mittels eines Drahtes aufgehängt, solange das Öl läuft. Die vollständige Einrichtung des App. ist aus einer Zeichnung im Original zu ersehen. Derselbe ist bei Dr. R. Muencke in Berlin NW. zu beziehen. *B.*

Apparate für Gasentwickelung und Gasabsorption. — A. Demichel. Zur Bestimmung der Gasausströmungsgeschwindigkeit [4]). — Das Instrument besteht aus einem geneigten Manometer, dessen Enden mit einem Darci-Rohr verbunden sind. Die eine Öffnung des letzteren ist senkrecht, die andere parallel zur Richtung des Gasstromes. Der App. ist auf einem Ritterschen Stativ montiert. Die Geschwindigkeit eines Gasstromes drückt sich in einem Niveauunterschied des Manometers aus und läßt sich nach der Formel $v = \sqrt{2g\frac{hD(1+\alpha t)}{d_0}}$ berechnen, worin h der Niveauunterschied am Manometer, D = D. der Füllfl. in demselben, t = Temperatur des Gases, d_0 = D. der Luft bei

[1]) Chem. Soc. J. 79, 261—266. — [2]) Ber. 34, 1060—1064. — [3]) Chemikerzeit. 25, 628. — [4]) Ann. Chim. anal. appl. 6, 48—51; Ref. Chem. Centr. 72, I, 658.

$0^0 = 0{,}001293$, α der Ausdehnungskoëffizient des Gases $= 0{,}00367$ ist. Der App. kann zur Eichung von Gasuhren dienen. *B.*

J. Habermann und A. Oesterreicher. Über eine Modifikation des Pepysschen Gasometers [1]). — Um aus dem Gasometer ein Gas stets mit demselben Drucke austreten lassen zu können, ist der Zulauf wie bei den Bädern mit konstantem Niveau eingerichtet, so daß das Gas stets unter dem Drucke einer unveränderlichen Wassersäule steht. *B.*

E. Rupp. Über einige Laboratoriumsapparate. Gasentwickelungsvorrichtung [2]). — Dieselbe besteht aus einem Glaskolben, in dessen Schliffstöpsel Tropftrichter und Gasableitungsröhre eingeschmolzen sind. *B.*

F. C. Thiele. Eine Modifikation des Kippschen Apparates [3]). — In die oberste Kugel des App. ist ein Korkstopfen eingesetzt mit einer Glasröhre, welche etwa $^2/_3$ des Durchmessers der Kugel lang und an beiden Enden offen ist. Die Kugel ist durch einen doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen mit Sicherheitsrohr und einem heberartig gebogenen Rohre, welches bis auf den Boden der Kugel reicht. Letzteres ist durch Schlauch mit Quetschhahn mit einem Rohre verbunden, welches durch den Tubus der untersten Kugel bis auf den Boden derselben reicht. Füllung und Entleerung des App. erfolgt durch letzteres Rohr. Der App. soll sehr ökonomisch arbeiten. *B.*

H. Koch. Kontinuierlich wirkender Schwefelwasserstoffapparat [4]). — Soll eine größere Reihe von Probeflfl. gleichzeitig mit H_2S gesättigt werden, wozu ein App. von größerer Leistungsfähigkeit notwendig ist, so empfiehlt Vf. einen solchen aus Blei, welcher 15 kg Schwefeleisen faßt. Die Einrichtung besteht aus einem Säuredruckgefäß von 15 Liter Inhalt mit Tubus dicht über dem Boden. Letzterer ist durch ein Tauchrohr mit dem Entwickelungsgefäß, einem Bleikasten mit falschem Boden, in Verb. Das Tauchrohr reicht bis unter den letzteren. Ebendort ist an der Seite ein Stutzen angebracht, der mit einem U-Rohr in Verb. steht, das die Stelle eines Hahnes vertritt. Die Schenkellänge ist so gewählt, daß der Scheitelpunkt mit dem mittleren Säurestand im Druckgefäß in einer Höhe steht. Auf die obere Seite des Kastens ist ein Gasableitungsstutzen aufgesetzt, ferner ein Einfüllstutzen. Ist die Säure erschöpft, so wird in das Druckgefäß eine neue Menge Säure nachgegossen, dafür fließt durch das U-Rohr eine entsprechende Menge erschöpfte Lauge ab. Das Druckgefäß ist mit der Wasserluftpumpe in Verb., um zu verhindern, daß die Ausdünstungen der Säure in die Zimmerluft gelangen oder beim Anstellen des App. die Säure zu schnell in den Entwickler fließt. *B.*

J. Joakim. Neuer Apparat zur Darstellung von Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Wasserstoff usw. [5]). — Ein cylindrisches Gefäß ist mit einer Einschnürung der Art versehen, daß der Raum oberhalb derselben etwa $^3/_4$ Liter, der unterhalb derselben etwa $1\,^1/_2$ Liter faßt. Ersterer dient zur Aufnahme des festen Materials, aus dem das Gas entwickelt werden soll; letzterer enthält die Säure und ist durch einen unten seitlich angebrachten Tubus mittels ‾_-förmig gebogenen Glasrohres und Gummischlauches mit einer Niveauflasche verbunden. Die Biegung des

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 40, 771. — [2]) Chem. Centr. 72, II, 521 (1901). — [3]) Chemikerzeit. 25, 468. — [4]) Daselbst, S. 873. — [5]) Daselbst, S. 46.

Glasrohres gestattet das Einbringen frischer Säure über der gesättigten Lsg. und dient nach Drehung um 90° zur vollständigen Entleerung des App. Die Gasentnahme wird durch einen auf dem App. angebrachten Glashahn reguliert, desgleichen der Säurezufluß. Gasverluste sollen bei dem App. ausgeschlossen sein. *B.*

G. Frerichs. Verbesserung des Küsterschen Schwefelwasserstoffapparates [1]). — Es sind an dem App. einige unwesentliche Veränderungen getroffen worden, die ein noch sparsameres und sichereres Arbeiten gewährleisten sollen als der Originalapp. *B.*

Neue Laboratoriumsapparate. Gaswaschflaschen nach Wetzel [2]). — In der cylindrischen Waschflasche sind mehrere Teller angebracht, welche das Gas beim Passieren der Waschfl. aufhalten, so daß dasselbe längere Zeit unter der Fl. verweilen muß, wodurch eine intensivere Ausnutzung der Waschfl. erreicht wird. Zu beziehen bei Kähler u. Martini in Berlin W. *B.*

E. Rupp. Über einige Laboratoriumsapparate. Doppelt wirkende Waschflasche [3]). — Dieselbe besteht aus zwei konzentrischen Behältern, von denen der innere kleinere an den die Gasleitungsröhren tragenden Schliffstöpsel angeschmolzen ist. Eine zweite Form unterscheidet sich von ersterer dadurch, daß die Gaseinleitungsröhren bauchige Erweiterungen haben, die ein Zurücksteigen der Waschfl. vermeiden sollen. Abbildung im Original. *B.*

Wasch- und Trockenapparat für Gase nach Ulrich [4]). — Der App. besteht aus vier einzelnen Waschflaschen, die zum Unterschied von ähnlichen übereinander angebracht sind, indem der Schliffstöpsel des einen gleichzeitig den Fuß des darüber stehenden App. bildet, der auch die Gasleitungsröhre enthält. Als Vorteile werden angeführt das gänzliche Fehlen von Gummiverb., die Einfachheit der Handhabung und die Inanspruchnahme von sehr wenig Platz. Da die einzelnen Teile alle aufeinander passen, so kann der App. auch aus 2 oder 3 Tln. zusammengesetzt werden. Der App. wird von Küchler u. Söhne in Ilmenau hergestellt. *B.*

Neue Laboratoriumsapparate. Neuer Chlorcalciumapparat [5]). — Der App. besteht aus einem Cylinder mit hohlem Fuß, einem inneren Steigrohr, das oben seitlich durch die Cylinderwand geschmolzen ist und außen in einer Spitze endigt, die von einer Kugel mit Ansatzrohr umgeben ist. Oben ist der Cylinder zu einem Hals zum Einfüllen des $CaCl_2$ verengt. Es ist oben seitlich noch ein Röhrchen als Gasaustritt angeschmolzen. Als Vorzüge werden angegeben die Handlichkeit, da der App. auf der Wage frei stehen bleibt, leicht zu reinigen und zu füllen ist und sehr oft benutzt werden kann. Der App. wird von Dr. G. F. Henning, Chemische Fabrik, in Berlin SW. in den Handel gebracht. *B.*

Pumpen. Manometer. — E. Schwickert in Frankfurt a. M. Wasserstromluftpumpe. [D. R.-P. Nr. 118555] [6]). — Es wird eine *Wasserstromluftpumpe* an der Hand einer Abbildung beschrieben. Diese Luftpumpe leitet eine Geschwindigkeit des Lufteinsaugens ein, die gleich

---

[1]) Arch. Pharm. 239, 118. — [2]) Chemikerzeit. 25, 566. — [3]) Chem. Centr. 72, II, 521 (1901). — [4]) Chemikerzeit. 25, 1062. — [5]) Daselbst, S. 246; Zeitschr. anal. Chem. 40, 168. — [6]) Patentbl. 22, 580.

weit entfernt ist von der Geschwindigkeit der Wasserstrahlluftpumpe und von der Wassertropfluftpumpe. *Gthr.*

Frédéric de Mare in Brüssel. Quecksilberluftpumpe. [D. R.-P. Nr. 121 857][1]). — Das Steige- oder Druckrohr besteht bei dieser Pumpe aus einem dickwandigen Stahlrohr, an dessen Außenseite parallele Längsnuten gebildet sind. Dadurch, daß ein zweites Rohr die Außenwandung der Steigeröhre umschließt, sind die Längsnuten zu einem radialen Bündel von engeren Röhren ausgebildet, die als Fall- oder Saugeröhren dienen. In dem Zusatzpatent, D. R.-P. Nr. 125 576 [2]), wird eine Abänderung beschrieben, welche die Umhüllung betrifft. *Gthr.*

Friedrich de Mare in Brüssel. Quecksilberrotationsluftpumpe. [D. R.-P. Nr. 123 677][3]). — Die *Pumpe* dient dazu, den Kreislauf des Hg durch die Steige- und Fallröhren der *Hg-Pumpen* zu bewirken. Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß der Hg-Behälter, in den das Hg aus den Fall- oder Saugeröhren gelangt, mit der Flügelradkammer kommuniziert und etwas höher angeordnet ist, so daß der Eintritt des Hg unter Luftabschluß erfolgt. Dadurch wird die Pumpe stets betriebsfähig erhalten. *Gthr.*

E. Jordis. Über eine Laboratoriumskreispumpe [4]). — Vf. konstruierte eine Centrifugalpumpe, welche nur aus Glas und Gummi besteht unter vollständiger Vermeidung von Metall da, wo es mit Lsgg. in Berührung kommen könnte. Es sind an derselben eine Saug- und eine Druckkammer vorhanden, welche durch eine rotierende Achse mit Saug- und Drucköffnungen miteinander verbunden sind. Die Centrifuge kann bis 5000 Touren machen, bei etwa 3000 Touren eine Steighöhe von 1,6 m, bei etwa 4000 Touren eine solche von 2 m erreichen. Der App. kann auch zur Elektrolyse verwandt werden. Eine nähere Beschreibung, sowie mehrere Zeichnungen derselben siehe im Original. *B.*

L. Wacker. Rückschlagventil zur Verhinderung des Zurücksteigens von Wasser aus einer Saugpumpe [5]). — Die Vorrichtung besteht aus zwei übereinander angeordneten cylindrischen weiten Rohrenden, die in gerader Richtung durch ein engeres Rohr verbunden sind. Beide Enden der weiteren Rohre sind durch Stopfen verschlossen. Das obere Ende ist mit Gasleitungsröhre versehen. An der Verjüngungsstelle des oberen Rohres sitzt ein Gummiring, auf welchem eine passende Glas- oder Metallkugel gelagert ist. An das engere Verbindungsrohr der beiden Cylinder ist eine seitliche Gaszuleitungsröhre angeschmolzen. Die Wirkung des App. ist leicht ersichtlich. Derselbe wird von Kaehler u. Martini in Berlin angefertigt. *B.*

K. Scholvien. Glasventil mit Gummidichtung zum Absperren von Flüssigkeiten [6]). — Dasselbe besteht aus zwei nebeneinanderstehenden weiten Glasröhren, die am oberen Ende ausgezogen und durch einen starken Gummischlauch miteinander verbunden sind. Die unteren Enden sind durch Stopfen verschlossen und haben seitliche Rohransätze. Innerhalb der Röhren sind zwei leichte Glasschwimmer, die oben zugespitzt sind und eine Gummikappe tragen. Die Schwimmer werden durch die

[1]) Patentbl. 22, 1150. — [2]) Daselbst, S. 1673. — [3]) Daselbst, S. 1491. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 464—466. — [5]) Chemikerzeit. 25, 589. — [6]) Daselbst, S. 397.

eintretende Fl. gehoben, wodurch die Gummikappe in die Verjüngung des äußeren Rohres gedrückt und so der Abschluß hergestellt wird. Der App. wird von Kramer in Freiburg i. B. hergestellt. *B.*

B. Woringer. Ein Schwimmerdoppelventil als einfaches Hilfsmittel im Laboratorium, um Quecksilber zu heben [1]). — Die Vorrichtung soll dazu dienen, mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe einen oftmaligen Kreislauf des Quecksilbers ohne äußere Beihilfe herbeizuführen. Eine Beschreibung ist ohne Fig. nicht wohl möglich, siehe beides im Original. *B.*

Lord Rayleigh. Ein neues Manometer und das Gesetz für den Druck von Gasen zwischen 1,5 und 0,01 mm Quecksilber [2]). — Das neue Manometer mit Hg-Füllung eignet sich zum Messen von geringen Drucken mit einer Genauigkeit von $^1/_{2000}$ mm Hg. Das Instrument wird verglichen mit einem gewöhnlichen Manometer, das mit Kathetometerablesung nach Amagat höchstens eine Genauigkeit von $^1/_{100}$ besitzt. Mit demselben wurde das Verhalten von N, H und O zwischen den obigen Druckgrenzen festgestellt. Die Resultate bestätigen die Anwendbarkeit des Boyleschen Gesetzes. Bei O konnten die von Bohr gefundenen Unregelmäßigkeiten besonders bei einem Drucke von 0,7 mm nicht festgestellt werden. *B.*

Heizvorrichtungen. Trockenapparate. — Ströhlein. Einfacher, billiger Bunsenbrenner mit Luftregulierung [3]). — An demselben wird das Leuchtgas von der Seite ohne Düse in das Brennerrohr eingeführt, die Luftregulierung befindet sich unter dem Fuße. Der Brenner kann nicht zurückschlagen und nicht durch in das Rohr gefallene Substanzen verstopft werden. *B.*

Neue Laboratoriumsapparate. Verbesserter Bunsenbrenner von Ströhlein u. Co. in Düsseldorf [4]). — Der von Ströhlein [5]) konstruierte Bunsenbrenner ist dahin verbessert worden, daß gleichzeitige Luft- und Gasregulierung angebracht ist. *B.*

F. W. Braun. Neue Laboratoriumsapparate. Neuerung an Bunsenbrennern [6]). — In das mit Gaszuleitung und Luftzuführung versehene Unterteil des Brenners, in welches das Brennerrohr eingeschraubt wird, ist ein Drahtnetz eingelegt, wodurch das Zurückschlagen auch der kleinsten Flamme vermieden wird. Um das Verstopfen der Düse im Bunsenbrenner beim Schmelzen oder Kochen von Lsgg. durch Überlaufen derselben zu vermeiden, benutzt Vf. einen Aufsatz, in den das Gas seitlich eingeführt wird und Verunreinigungen durch ein senkrechtes Rohr abfließen können. Die App. werden von Dr. Rob. Muencke in Berlin NW. angefertigt. *B.*

Hermann Kunz-Krause. Über einen neuen „Gelenkbrenner“ mit umlegbarem Brennerrohr [7]). — Um den Brenner für verschiedene Höhen einstellen zu können, besitzt derselbe direkt über dem Fuße ein Scharniergelenk, so daß man denselben bis zur Horizontalen umlegen kann. Um bei einer solchen Lage des Brennerrohres die Flamme nach oben zu richten, wird an das obere Ende des Rohres ein kleines Knierohr angesetzt. *Tr.*

---

[1]) Ann. Phys. [4] 6, 211—213. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 68, 92. — [3]) Chemikerzeit. 25, 159. — [4]) Daselbst, S. 987. — [5]) Vgl. das vorangehende Referat. — [6]) Chemikerzeit. 25, 69. — [7]) Pharm. Centr.-H. 42, 447—449.

F. Stolle. Gasbrenner für eine und drei Flammen mit Wechselhahn [1]). — Der Brenner enthält vier Brennerröhren auf demselben Fuße, an denen je nach der Stellung des im Fuße befindlichen Hahnes entweder eine oder drei Flammen entzündet werden können. Der App. wird von Dr. Peters u. Rost in Berlin N., Chausseestr. 3, hergestellt. *B.*

Peter Bucher in Mannheim. Acetylengasbrenner. [D. R.-P. Nr. 114813] [2]). — Das Gasluftgemisch entweicht bei diesem *Brenner* durch eine Anzahl auf dem Brennerrohr angeordneter enger, frei stehender Röhren. Durch diese Anordnung wird Explosion oder Zurückschlagen der Flamme vermieden. *Gthr.*

M. Rosenfeld. Eine neue Acetylenlampe nach dem Tauchsystem [3]). — Dieselbe ist ein aus mehreren Teilen bestehender App., der ohne Zeichnung nicht wohl beschrieben werden kann. Siehe im Original die Abbildungen der einzelnen Teile wie des ganzen App. nebst ausführlicher Beschreibung. *B.*

A. Richardson. Ein Kerosenölgebläse [4]). — Vf. hat versucht, die Verbrennung von Kerosenöl zur Erzeugung einer Gebläseflamme zu benutzen an Orten, wo Gas für Gebläsezwecke nicht vorhanden ist. Ein vegetabilisches Öl erschien für diesen Zweck untunlich wegen starker Rußerzeugung sowohl außerhalb wie innerhalb des Dochtes. Der App. besteht aus einem $1^1/_2$" langen und $^3/_4$" weiten Metallrohr, das im spitzen Winkel durch einen Dochthalter mit dem Ölbehälter verbunden ist. Der Docht umgibt das Metallrohr und wird durch Drahtgaze geschützt und in seiner Lage gehalten. Das untere Ende des Metallrohres ist geschlossen und enthält die Zuleitung für die Druckluft. Das Ganze kann zur besseren Einstellung auf einem Schlitten verschoben werden. Ein Asbestfaden, der in das Öl eintaucht, geht durch den Dochthalter bis zum vorderen Ende des Gebläserohres und liefert hier beim Entzünden ein kleines Flämmchen, das nach Anstellen der Gebläseluft die Verbrennung des Öles über die Drahtgaze ausbreitet und so eine kräftige Gebläseflamme erzeugt, deren Stärke durch Einstellen der Luftleitung reguliert wird. *B.*

H. Moissan. Beschreibung eines neuen Ofens mit Knallgasgebläse [5]). — Vf. gibt zunächst eine historische Übersicht der Versuche, die mit dem Knallgasgebläseofen ausgeführt worden sind, und beschreibt im folgenden eine Ofenform, die er gelegentlich seiner Versuche zur Darst. künstlicher Diamanten und der Untersuchungen über die Löslichkeit von Kohlenstoff in Metallen von hohem Smp. benutzt hat. Derselbe besteht aus einem 12 cm breiten und 14 cm hohen viereckigen hohlen Block aus gebranntem Kalk mit einem durchbohrten Deckel aus demselben Material. Im Innern befindet sich auf kleinen Kalkstückchen ein 3,5 cm weiter und 4 cm hoher bedeckter Kalktiegel von 2 bis 3 mm Wandstärke. In letzteren paßt ein Graphittiegel schließend hinein. Im Boden des Ofens befindet sich eine Bohrung zur Aufnahme des Gebläses, so daß der Tiegel vollständig von der Flamme umhüllt ist. In demselben konnten Metalle mit Kohle auf 1800° erhitzt werden. Vor Feuchtig-

---

[1]) Orig.-Mitt. Chem. Centr. 72. II, 3; Chemikerzeit. 25, 589. — [2]) Patentbl. 22, 40. — [3]) Chemikerzeit. 25, 178. — [4]) Chem. News 83, 296. — [5]) Ann. chim. phys. [7] 24, 289—298.

keit bewahrt, hält der Ofen lange Zeit. Die erlangten Resultate waren oft sehr widersprechend, da, wenn die Temperatur nicht konstant war, je nach den Bedingungen die Metalle in einer oxydierenden oder reduzierenden atm. zum Schmelzen kamen. *B.*

Valeur. Der Drehofen in der Cementfabrikation [1]). — Es werden die Erfahrungen, die Vf. bei dem Betrieb des rotierenden Cementofens hinsichtlich der Leistungsfähigkeit des Ofens, des Kohleverbrauchs, der Reparaturen und des Arbeitslohnes gesammelt hat, des nähern ausgeführt, und eine Abänderung des Vfs. beschrieben, welche derselbe angebracht hat, um die rasche Abnutzung des Schamottefutters hintanzuhalten. Was die Güte des erzeugten Cements anbetrifft, so ist die Erzielung der richtigen Farbe Erfahrungssache. Ist diese erkannt, so wird stets eine gleich gute Qualität erreicht, welche volumbeständig und von hoher Zug- und Druckfestigkeit ist. Der Cement ist reduzierend gebrannt, wie es in der Natur des Betriebes begründet liegt. Beim oxydierenden Brennen, wie es durch Zufuhr von großen Mengen Luft erreicht wird, treten im Betrieb bald Störungen ein, welche ihn auf die Dauer unmöglich machen. *B.*

A. Bruno. Kleiner Laboratoriumsofen [2]). — Man kann die Temperatur der Flamme eines Bunsenbrenners wesentlich erhöhen dadurch, daß man dieselbe mit einem die Wärme schlecht leitenden Material umgibt. Man stellt zwei abgestumpfte Kegel aus Schwarzblech, die innen mit einer dünnen Asbestschicht bekleidet sind, mit der breiten Basis aufeinander und läßt die Flamme innerhalb derselben brennen. Tiegel werden in der Mitte der Basis durch ein Dreieck gehalten. Vf. konnte 10 g $CaCO_3$ in 10 Min. in CaO überführen. *B.*

F. Allihn. Neue Laboratoriumsapparate. Verbrennungsofen mit vereinfachten Bunsenbrennern [3]). — Der vom Vf. angegebene Bunsenbrenner, bei welchem die Gaszuführung in der Wand des Brennerrohres sich befindet und die Luft durch das untere offene Ende desselben eintritt, hat bei der Konstruktion eines Verbrennungsofens Verwendung gefunden, wodurch vermieden wird, daß Ruß oder Hammerschlag, die von der eisernen Rinne beim Erhitzen abfallen, das Brennerrohr verstopfen und so unbrauchbar machen. Der Ofen wird von Warmbrunn, Quielitz u. Co. in Berlin geliefert. *B.*

G. Barthel. Verbrennungsofen mit Benzinheizung [4]). — Ein etwa 5 Liter fassender Benzinbehälter mit Manometer und Druckpumpe ist durch eine Rohrleitung in Verb. mit einem aus mehreren nach dem Barthelschen Prinzip konstruierten Brennern, die unter dem Namen „Kryolith“ bekannt sind, bestehenden Brennersystem, in welchem das Benzin vergast und am oberen Ende des Brennerrohres verbrannt wird. Jeder einzelne Brenner, sowie das ganze System hat einen Regulierungshahn. *B.*

J. Habermann und A. Oesterreicher. Eine neue Konstruktion des chemischen Herdes [5]). — Vff. beschreiben an Hand mehrerer Zeichnungen einen Abzug, in welchem in bezug auf Ventilation kein toter

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 441—444 (1901). — [2]) Compt. rend. 132, 276. — [3]) Chemikerzeit. 25, 1113. — [4]) Daselbst, S. 820. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. 40, 767.

oder schädlicher Raum entstehen kann. Die Rückwand besteht aus Gipsdielen, die dicht zusammengesetzt und mit einer Lsg. von Paraffin in Bzl. getränkt sind. Der übrige Teil besteht aus Holz, Glas und großen Schieferplatten. *B.*

C. Jung. Hitzesammler [1]). — Der App. führt die Verbrennungsgase der Heizflamme, sowie mitgerissene Luft über den Rand des Tiegels bis auf den Boden desselben und von hier aus aufwärts, wodurch eine bedeutende Abkürzung der Veraschung des Tiegelinhalts bewirkt wird. Bei entsprechender Abänderung der Form dient der App. auch zur Beschleunigung des Abdampfens in Schalen, indem die Flammengase in dieselbe hineingeleitet werden, wodurch eine größere Ausnutzung ihrer Hitze und eine schnellere Ableitung der Dämpfe stattfindet. Der App. wird von W. J. Rohrbecks Nachf., Wien, ausgeführt. *B.*

H. Zollna. Neuer Hitzesammler [2]). — Eine halbkugelförmig gepreßte Asbestschale ist unten mit einem Loch versehen für das Brennerrohr, am oberen Rande mit mehreren kleineren Öffnungen für den Abzug der Verbrennungsgase. Auf den oberen Rand dieser Schale wird ein Drahtnetz durch Messingstreifen festgeklemmt. Das Ganze wird auf einen Dreifuß gesetzt. Es sollen mit dem App. 25 bis 30 Proz. an Gas und Zeit gespart und die Tischplatte vollständig vor strahlender Wärme geschützt werden. Der App. ist bei Peters u. Rost, Berlin N. zu beziehen. *B.*

G. Christ u. Co. Ein neuer Trockenschrank mit konstanter Temperatur über 100° C. [3]). — Derselbe besteht aus einem doppelwandigen Schrank mit Füllstutzen und Sicherheitsventil. Der Mantel ist mit einem Thermoregulator und dieser mit Gasbrenner und Zündflamme in Verb. Hat die im Mantel zum Sieden erhitzte Fl. die der gewünschten Temperatur entsprechende Dampfspannung erreicht, so wirkt letztere auf den Regulator derart ein, daß die Gaszufuhr zum Brenner vermindert oder beim Fallen der Temperatur vermehrt wird. Die Füllung des Regulators besteht aus Quecksilber und die für jeden Grad benötigte Menge ist an jedem App. angegeben. Der App. kann mit absoluter Sicherheit ohne Aufsicht auch über Nacht in Betrieb gehalten werden. *B.*

W. Bersch. Neue Laboratoriumsapparate [4]). — *Trockenapparat.* Zum Trocknen von Ölkuchenmehlen empfiehlt Vf. einen App. nach Art einer Blechkanne mit engem Hals und Siebboden einige Centimeter über dem eigentlichen Boden. Unter den Siebboden wird ein indifferentes Gas geleitet, in dem die Substanz getrocknet werden soll. Der Hals ist durch einen Korken mit Ableitungsröhre versehen. Das Ganze wird in einen gewöhnlichen Wassertrockenschrank hineingesetzt. *B.*

F. Pregl. Über einen einfachen Apparat zum Trocknen im Vakuum bei beliebig hoher konstanter Temperatur [5]). — Durch zwei einander gegenüberliegende seitliche Tuben eines gewöhnlichen Trockenschrankes ist eine einseitig zugeschmolzene Röhre aus starkem Glas hindurchgeschoben und in den Tuben befestigt. Durch das offene Ende der Röhre werden Schiffchen oder Röhrchen mit der zu trocknenden

---

[1]) Chemikerzeit. 25, 1113. — [2]) Daselbst, S. 69; Zeitschr. angew. Chem. 14, 61 (1901). — [3]) Chemikerzeit. 25, 1086. — [4]) Orig.-Mitt. Chem. Centr. 72, I, 290. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. 40, 781.

Substanz eingeschoben, davor wird ein Schiffchen mit einem Trockenmittel gestellt und das Rohr durch einen durchbohrten Gummistöpsel mit Glashahn verschlossen, der zur Verb. mit einem Vakuummeter und der Wasserpumpe dient. *B.*

M. Kaehler und Martini. Über einige neue Laboratoriumsapparate [1]). — *Trockenschrank mit Wasserheizung, kombiniert mit Wasserbad und Destillationsapparat nach Kaehler.* Das Wasserbad ist über dem Trockenschrank mit Wassermantel angeordnet und mit diesem durch eine Dampfleitung verbunden. Durch geeignete Schaltung kann auch destilliertes W. aus dem App. entnommen werden. Die Heizung geschieht durch einen Gas- oder geeigneten Petroleumbrenner. *B.*

H. Thoms. Über einen neuen Trockenschrank [2]). — Der vom Vf. für einen Dampftrockenschrank verwendete Klappdeckel ist auch an einem Heißlufttrockenschrank angebracht worden. Zur Befestigung von Trichtern ist in dem Trockenschrank ein Schlitten angebracht mit vier Hülsen zur Befestigung der Trichterröhren. Der Schlitten ist auf einer Schiene im Boden und heruntergeklapptem Deckel des Schrankes beweglich. Das Thermometer kann durch einen Konus auf der oberen Seite des Schrankes bis in die Höhe der Trichter eingeführt werden. Schalen oder Uhrgläser werden auf die inmitten der Trichterhülsen befindliche Asbestschale gestellt. Der App. wird von Paul Altmann, Berlin, ausgeführt. *B.*

Über einige neue Laboratoriumsapparate [3]). — *Heizkörbchen für Reagenzgläser nach C. Liebermann.* Der App. besteht aus einem abgestumpften Kegel aus Eisenblech, dessen untere kleinere Fläche durch ein Drahtnetz ausgefüllt ist. Am oberen Rande ist inwendig ein Wellblechband eingenietet zur Aufnahme von sechs bis acht Reagenzgläsern. Die Heizflamme wird unter das Drahtnetz gesetzt. Der App. ist von Kaehler u. Martini, Berlin W., zu beziehen. *B.*

J. H. Derby. Zwei Vorrichtungen zur Zirkulation von Flüssigkeiten bei konstanter Temperatur [4]). — Vf. hat bei der Konstruktion seines App. besonderen Wert gelegt auf Schnelligkeit der Zirkulation, Einfachheit der Zus., Billigkeit des Arbeitens, schließlich auf die Möglichkeit einer schnellen Einstellung der Vorrichtung auf eine konstante Temperatur und Benutzung derselben innerhalb weiter Temperaturgrenzen. Es sind mehrere Zeichnungen beigefügt, aus denen die Wirkungsweise des App. ohne weiteres verständlich ist. *B.*

A. Weinhold. Eine Abänderung des Thermostaten von Laspeyres [5]). — Der App. besteht aus einem ringförmigen Siedegefäß für H_2SO_4 von passender Konz. Eine auf demselben aufgeschmolzene Glasröhre dient als Rückflußkühler. Durch diesen werden zwei Glasröhrchen eingeführt mit Pt-Drähten zum Hindurchleiten eines schwachen Stromes, dessen Gasentwickelung Siedeverzüge verhindern soll. *B.*

A. Stock. Über einen neuen Thermoregulator und eine einfache Vorrichtung zur Erleichterung des Filtrierens bei analytischen Arbeiten [6]). — a) Um zu verhindern, daß die sperrende Hg-Oberfläche der Thermoregulatoren, wie es bei den meisten der Fall ist, direkt mit dem Leucht-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **14**, 804—805 (1901). — [2]) Ber. **34**, 4254—4255. — [3]) Chemikerzeit. **25**, 685. — [4]) J. physic. Chemistry **5**, 17—20. — [5]) Ann. Phys. [4] **5**, 943. — [6]) Chemikerzeit. **25**, 541.

gas in Berührung kommt, wodurch eine Oxydation oder Verunreinigung des Hg und oft mangelhaftes Funktionieren der Regulatoren bewirkt wird, hat Vf. eine Vorrichtung konstruiert, bei der die Absperrung des Gases durch einen vom Hg getragenen Glasschwimmer von besonderer Form bewirkt und das Gas vor dem Eintritt in den App. durch Watte filtriert wird. Die Gaseintrittsröhre hat kurz über dem unteren Ende eine kleine Erweiterung, in welcher sich ein oben kugelförmig abgerundeter Schwimmer befindet, der vom Hg gehoben und in die untere konische Erweiterung der Gaszuleitungsröhre gedrückt wird. Es ist oberhalb des Schwimmersitzes noch eine seitliche Öffnung in der Gaszuführungsleitung vorhanden, durch welche beständig Gas austreten kann, so daß der Brenner nie vollständig erlischt. Der App. ist von Kaehler und Martini, Berlin W., zu beziehen. *B.*

Apparate für Extraktion, Destillation, Sublimation. — W. Bersch. Neue Laboratoriumsapparate [1]). — *Extraktionsapparat.* Der App. besteht aus zwei konzentrischen Glascylindern, die am oberen Rande mit einander verschmolzen sind. Der äußere Cylinder endigt unten in eine Röhre zur Verb. mit dem Kochkolben. Der innere Cylinder kommuniziert mit dem äußeren durch eine Anzahl Bohrungen unterhalb der Verschmelzung, außerdem durch einen Heber, der durch den Boden des Cylinders hindurchgeht. Der Dampf des Extraktionsmittels gelangt aus dem Kochkolben durch den Zwischenraum zwischen beiden Cylindern und die Bohrungen in den aufgesetzten Kühler und wird hier kondensiert. Die Fl. fließt in den mit dem Extraktionsgut beschickten inneren Cylinder, erfüllt diesen bis zur Höhe des Hebers und fließt durch denselben in den Kochkolben zurück. Der Vorteil des App. soll in der Möglichkeit bestehen, mit heißem oder vorgewärmtem Extraktionsmittel arbeiten zu können, wodurch einerseits eine Ersparnis an Gas und Kühlwasser erzielt, andererseits die Extraktion in bedeutend kürzerer Zeit zu Ende geführt wird. Der App. ist gesetzlich geschützt und wird von P. Haack, Wien IX, Mariannengasse 2, hergestellt. *B.*

H. Sinnhold. Neuer Extraktionsapparat [2]). — Derselbe besteht aus einem kugelförmigen Extraktionsraum mit einem weiten Rohransatz unten zur Verb. mit dem Siedegefäß. Dampf- und Ablaufrohr befinden sich in der Kugel und sind miteinander verschmolzen und in den Rohransatz des Extraktionsraumes eingeschliffen, so daß der App. leicht auseinandergenommen und gereinigt werden kann. Dadurch, daß das Dampfrohr von heißen Dämpfen umgeben ist, wird die Kondensation in demselben bedeutend reduziert, so daß die Extraktion durch die noch warme Fl. bewirkt wird. Der App. soll dadurch die 1,6 fache Leistungsfähigkeit des Soxhlet-App. haben. Zu beziehen ist derselbe durch Franz Hugershoff in Leipzig. *B.*

C. A. Neufeld. Apparat zum Extrahieren von Lösungen mittels spezifisch leichterer Flüssigkeiten [3]). — Der App. beruht auf demselben Prinzip wie der Breuersche und besteht aus einem inneren Glascylinder mit verengtem Hals und einem äußeren Glasmantel mit unten

---

[1]) Orig.-Mitt. Chem. Centr. 72, I, 290. — [2]) Chemikerzeit. 25, 423; Zeitschr. anal. Chem. 40, 407. — [3]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- und Genußm. 4, 15.

angeschmolzenem Ablaufrohr. Der innere Cylinder wird mit der zu extrahierenden Lsg. beschickt und enthält im Innern ein im Boden eingeschmolzenes, oben endigendes Überlaufrohr für die Extraktions-Fl. Der Hals ist mit einem Stopfen verschlossen, durch den ein bis auf den Boden des Cylinders reichendes Trichterrohr mit zahlreichen feinen Austrittsöffnungen hindurchgeht. Auf den Glasmantel wird ein Soxhletkühler aufgesetzt; die hier kondensierte Extraktions-Fl. tropft in das Trichterrohr, tritt aus den feinen Öffnungen desselben in kleinen Tröpfchen in die zu extrahierende Fl., steigt in dieser aufwärts und fließt durch den Überlauf in das Siedekölbchen zurück. Der App. wird von Franz Hugershoff in Leipzig hergestellt. *B.*

Christ. Kob u. Co. Neue Laboratoriumsapparate [1]). — *Extraktionsapparat.* Derselbe ist aus einem Stück gearbeitet und enthält ein in den Extraktor eingeschmolzenes Glassieb, wodurch die Extraktions-Fl. gleichmäßig verteilt wird. Der App. arbeitet bei einer dreistündigen Extraktion um $^1/_2$ Stde. schneller als der Soxhletsche App. Dazu gehört noch ein als Meßkolben ausgestatteter 200 ccm fassender Siedekolben. *B.*

O. Biach. Vorrichtung zum Trennen extrahierter fester Körper von den Extraktionsflüssigkeiten [2]). — Dieselbe besteht aus einer Glasschale, auf welche mittels Schliff ein Helm aufgesetzt werden kann, so daß das Ganze wie eine Retorte aussieht. Auf dem Helm ist ein Stutzen angebracht zur Einführung eines Tropftrichters. Der App. wird von C. Desaga, Heidelberg, ausgeführt. *B.*

W. Jerwitz. Neuer Fettextraktionsapparat [3]). — Um die Übelstände, die durch Schlauchverb. oder Gummistopfen den Ä.-Extraktions-App. anhaften, zu vermeiden, konstruierte Vf. einen App. aus 2 Tln., die durch Schliff zusammengefügt und durch Spiralfedern festgehalten werden. Extraktions- und Kondensationsapp. bestehen aus je einem Stück, wobei der Extraktionsapp. zur Aufnahme der Fettpatrone seitlich angebracht und durch Ä.-Zulauf und Überlauf mit dem aufsteigenden, in das Siedekölbchen eingeschliffenen hohlen Fuß des Kühlers verbunden ist. Der Kühler trägt am oberen Ende ein Chlorcalciumrohr und ein kleines Sicherheitsröhrchen. Zeichnung im Original. *B.*

F. Pregl. Ein Apparat zur Extraktion wässeriger Flüssigkeiten mit Chloroform [4]). — Derselbe besteht aus einer 24 mm weiten und 22 cm langen Röhre, an welche unten ein engeres Röhrchen angeschmolzen und nach oben umgebogen ist. Etwa in der halben Höhe der ersteren Röhre ist das Röhrchen mit einer 2 cm unterhalb des oberen Randes angesetzten 7 mm weiten Röhre, die als Siederöhre dient, zu einem ⊢-Stück verschmolzen. Der horizontale Arm des ⊢-Stückes führt in einen Siedekolben. Auf die Extraktionsröhre ist ein Kühler aufgesetzt. *B.*

Fr. Lentz. Chloroformextraktionsapparat für Flüssigkeiten [5]). — Vf. beschreibt den leicht herzustellenden App. an Hand einer Zeichnung. *B.*

---

[1]) Chemikerzeit. **25**, 379. — [2]) Daselbst, S. 202. — [3]) Chem. News **83**, 229; Chemikerzeit. **25**, 437. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. **40**, 785. — [5]) Chemikerzeit. **25**, 820.

A. Chatelau. Extraktionsapparat mit Vorrichtung zum Abdestillieren [1]). — Das untere Ende des in das Extraktionsrohr eingeschliffenen Kühlers ist etwas zur Seite gebogen, so daß die vom Kühlerende abtropfende Fl. in das Extraktionsgut fällt. Ist die Extraktion beendet, so ist es für die Dest. der Extraktions-Fl. nicht notwendig, den App. auseinanderzunehmen, sondern es wird der Kühler in dem Schliff so weit gedreht, daß das Ablaufende des Kühlers über einer löffelartigen Erweiterung eines in die Wandung des Extraktionsrohres eingesetzten Glashahnes zu stehen kommt, durch den die Fl. nach außen abgeführt wird. Zur Aufnahme des Extraktionsgutes wird ein mit zahlreichen Bohrungen und Glasheber versehener Glascylinder in das Extraktionsrohr eingesetzt. Der App. wird von Franz Hugershoff, Leipzig, in den Handel gebracht. *B.*

W. Bersch. Neue Laboratoriumsapparate [2]). — *Extraktionshülsen.* Dieselben sind schwach konisch und aus Aluminium oder einem anderen Metallblech gestanzt oder aus Porzellan oder Glas hergestellt. Der Boden ist siebartig und wird mit einer 1 bis 2 cm hohen Baumwollschicht bedeckt, die mit Ä. gewaschen und angedrückt wird. Diese Schicht hält die feinsten Pulver zurück und ist lange haltbar. Die Hülse ist mit einem hakenförmigen Draht als Handhabe versehen. Die Hülsen sind auch zum Filtrieren, für Fettbestimmung in Melassefuttermitteln usw. zu verwenden. Der App. ist gesetzlich geschützt und wird von W. J. Rohrbecks Nachf., Wien I, Kärntnergasse 59, hergestellt. *B.*

P. Cazeneuve. Eine einfache Form des Rückflußkühlers [3]). — Dieselbe besteht darin, daß auf den Kochkolben mittels eines Stopfens ein Trichter aufgesetzt ist, in welchem für kurze Kochdauer ein Kolben mit kaltem W. liegt. Für eine längere wird der Kolben mit der Kühlwasserleitung verbunden. Für leichtsiedende Fll. wird auf den Kochkolben zunächst ein längerer Vorstoß aufgesetzt mit Luftkühlung, auf diesen ein zweiter, der unten zu einer Kugel erweitert und außerdem mit einer Schlange aus Bleirohr umwickelt ist. Auf letzterem Vorstoß ist ein Trichter angebracht, in welchem der Wasserkolben liegt. In der Bleischlange und dem Kolben zirkuliert das Kühlwasser. Im Original befinden sich mehrere Illustrationen hierzu. Der App. soll vor dem Liebigkühler geringere Zerbrechlichkeit und leichtere Handhabung voraus haben. *B.*

R. Reik. Laboratoriumsapparate [4]). — *Rückflußkühler.* Um leicht und schnell erkennen zu können, mit welcher Geschwindigkeit das W. den Kühler durchfließt, hat Vf. den Ablaufstutzen des Mantels nach unten umgebogen und läßt ihn in einem weiteren Röhrchen frei endigen, so daß man an dieser Stelle das Fließen des W. beobachten kann, ohne den Schlauch aufheben zu müssen. Um das am Mantel sich kondensierende W. vom Kork fern zu halten, ist unter dem Mantel am Kühlerrohr ein Trichterchen mit Überlauf angebracht. *B.*

Anton Landsiedl in Wien. Destillations- und Rückflußkühler. [D. R.-P. Nr. 119502] [5]). — Ein *Kühler*, der in unveränderter Stellung

---

[1]) Chemikerzeit. 25, 612. — [2]) Orig.-Mitt. Chem. Centr. 72, I, 290. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 25, 476—478. — [4]) Chemikerzeit. 25, 11. — [5]) Patentbl. 22, 674.

sowohl als *Destillations-*, als auch als *Rückflußkühler* benutzt werden kann, wird an der Hand einer Zeichnung beschrieben. *Gthr.*

Christ. Kob u. Co. Neue Laboratoriumsapparate [1]). — *Energierückflußkühler.* Derselbe besteht aus einem doppelwandigen Innenrohr, das mit einem gläsernen Mantel umgeben ist. Die Dest. von W. geschieht mit dem App. in $^1/_5$ der Zeit schneller als mit dem Liebigkühler. A. und Ä. in der Hälfte der Zeit. Der App. bietet noch den Vorteil eines kleinen Umfanges und geringen Gewichtes und der leichten Verb. mit anderen App. *B.*

J. Habermann und A. Oesterreicher. Über einen einfachen Kühler [2]). — Derselbe ist dem unter dem Namen Gmelinscher Kühler bekannten sehr ähnlich und beruht auf der Anwendung von Filtrierpapier, welches die Kühlröhre umgibt und von einem Behälter aus, der sich an der Kühlröhre befindet, feucht gehalten wird. *B.*

A. Michael. Über einige Laboratoriumsapparate [3]). — *Kühlerretorte.* Für ätzende Chemikalien, bei denen jede Berührung mit angreifbarem Material vermieden werden muß, verwendet Vf. bei Dest. derselben eine Retorte, über deren Abflußrohr ein Kühlmantel mit Wasserzufluß und -abfluß geschoben ist. Ein Tropftrichter ist in den Tubus der Retorte eingeschliffen. Bei Operationen, die ohne Dest. des Rk.-Produktes ausgeführt werden, ist der Kühler auf dem geraden Hals des Kolbens angebracht. *B.*

C. Nicolaysen. Ein einfacher Sublimationsapparat [4]). — Derselbe besteht aus einem weiten Reagenzrohr, in dem ein engeres mittels Kork befestigt ist. Die zu sublimierende Substanz wird in dem äußeren Rohr erhitzt, das Sublimat schlägt sich an dem inneren Rohr, das von Kühlwasser durchflossen wird, nieder. Bei Substanzen, die leicht abfallen, muß unter dem inneren Rohr eine Schale angebracht werden. *B.*

Filtrierapparate. — Hans Kruspe. Neuartiges Filtriergestell mit horizontal und vertikal beweglichen Armen [5]). — Das Gestell wird an der Wand befestigt und nimmt in zusammengeklapptem Zustande sehr wenig Platz fort. *Ba.*

J. Winklhöfer. Automatischer Filtrierapparat [6]). — Der App. hat die Form eines Trinkglases für Vögel und steht mit dem Trichter in derselben Höhe. Mit dem Trichter ist er durch einen kurzen Glasheber verbunden. *B.*

V. Rodt. Filtrierapparat mit automatischem Aufguß [7]). — Derselbe besteht aus einem Kolben, in dessen Hals ein Hohlstöpsel eingeschliffen ist. Letzterer trägt zwei Röhrchen, von denen das kürzere durch ein eingeschliffenes Stöpselchen mit langem, umgebogenem Stiel verschlossen ist. Bei Filtrationen wird der Kolben umgekehrt in einem Stativ aufgehangen, so daß die Röhrchen des Stöpsels in den Trichter hineinragen; das Stöpselchen des kürzeren Röhrchens wird dabei entfernt. An dem Kolbenhals sind Glashäkchen angeschmolzen, die zur Befestigung des Stöpsels vermittelst eines Drahtes dienen. Der App. ist von F. Huněk, Prag II, zu beziehen. *B.*

---

[1]) Chemikerzeit. 25, 379. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 40, 769. — [3]) Ber. 34, 4058—4059. — [4]) Chemikerzeit. 25, 1031. — [5]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1901, S. 50. — [6]) Chemikerzeit. 25, 628—629. — [7]) Daselbst, S. 25.

R. Fieber. Vereinfachter Filtrierapparat[1]). — An Stelle des von V. Rodt[2]) angegebenen komplizierten und teuren App. verwendet Vf. einen gewöhnlichen Erlenmeyerkolben, der durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist. Durch die Bohrungen führen ein kurzes, gerades und ein heberartig gebogenes Rohr mit Schlauch und Quetschhahn bis auf den Boden des Kolbens. Zum Gebrauch wird der Kolben umgekehrt in einen Stativring gehängt. Durch das kurze Röhrchen fließt Fl. aus, sobald durch das heberartige Rohr Luft in den Kolben eingelassen wird. Durch den Quetschhahn läßt sich der Ablauf der Fl. genau regulieren. *B.*

M. Pickel. Eine Vorrichtung zum automatischen Auswaschen von Filtern[3]). — Die auszuwaschende Substanz wird auf ein Filter gebracht und mit einem umgekehrten Trichter bedeckt, der zur gleichmäßigen Verteilung der Waschfl. über das Filter dient. Über dem Trichter befindet sich eine Art von geradem Vorstoß, der im Innern mit einem kleinen Heber, wie bei einigen Extraktionsapp., versehen ist und die Waschfl. dem Trichter zuführt. Über dem Vorstoß wird die Flasche mit der Waschfl. umgekehrt aufgehängt, deren Ablauf mit zwei Quetschhähnen versehen ist, um die Geschwindigkeit des Auswaschens genau regulieren zu können. Die Abmessungen des Vorstoßes und des Hebers dürfen nicht zu groß genommen werden, damit der Heber regelmäßig arbeitet und bei zu plötzlichem starken Zulauf das Filter nicht überfließt. Vf. hat die Vorrichtung mit gutem Erfolge zum Auswaschen von künstlichen Düngemitteln usw. angewandt. *B.*

M. C. Schuyten. Auch ein automatischer Filtrierapparat[4]). — Derselbe soll vor anderen den Vorteil haben, daß er eine mehrere Tage andauernde Auswaschung ermöglicht. Eine Flasche mit Bodentubus enthält die Waschfl. Eine bis auf den Boden der Flasche reichende Röhre mit Hahn bewirkt den Eintritt der Luft und dient zur Regulierung der Ausflußgeschwindigkeit. *B.*

H. Zöpfchen. Kleinere Laboratoriumsmitteilungen[5]). — *Vorrichtung zum Filtrieren.* Bei Filtrationen mit der Luftpumpe verwendet Vf. statt der Filtrierflasche ein starkwandiges weites Glasrohr, das unten verjüngt und mit Hahn versehen ist. Der Ansatz für die Saugpumpe befindet sich oben an der Seite und ist aufwärts gerichtet. Goochtiegel oder -Trichter werden mittels Gummiring oder -Stopfen in die obere Öffnung eingesetzt. Der App. wird in eine Klammer eingespannt und soll beim Filtrieren von Niederschlägen, die leicht trübe laufen, besondere Vorteile bieten. *B.*

Neue Laboratoriums-Filterpresse[6]). — Dieselbe besteht aus zwei perforierten, geriffelten Porzellanplatten, die trichterartig ausgebildet sind, und aus der Filterkammer, welche durch einen Porzellanring gebildet wird, mit Einlaßstutzen an der Peripherie. Die Zus. geschieht in der Weise, daß auf eine Platte ein Gummiring und ein Filtertuch, dann ein Porzellanring, auf diesen wieder ein Filtertuch und

---

[1]) Chemikerzeit. 25, 134. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 23, 589—593. — [4]) Handelingen van het 5. Vlaamsch Natuur- en Geneeskundig Congres 1901; Ref. Chem. Centr. 72, II, 1325. — [5]) Chemikerzeit. 25, 1008. — [6]) Daselbst, S. 1163.

ein Gummiring, zum Schluß die andere Platte aufgelegt und das Ganze durch Klemmschrauben zusammengepreßt wird. Zum Filtrieren wird der App. in eine Lage gebracht, daß die Kammer senkrecht zu stehen kommt mit dem Einfüllstutzen nach oben. Das Filtrat fließt aus den Trichterstutzen der Platten ab. Beim Auswaschen wird der App. in eine solche Lage gebracht, daß die Kammer horizontal steht, der Einfüllstutzen wird geschlossen, das Waschwasser tritt durch den Trichterstutzen der oberen Platte ein, durchdringt den Niederschlag in der Kammer und fließt durch den Trichterstutzen der unteren Platte ab. Der App. kann auch im Vakuum benutzt werden. Ersetzt man die Filterleinwand durch Asbestgewebe, so kann auch konz. Säure verarbeitet werden. Der App. kann von Max Kaehler und Martini, Berlin W., bezogen werden. *B.*

R. Reik. Laboratoriumsapparate [1]). — *Filtrier- und Wägeapparat für hygroskopische Substanzen.* Derselbe besteht aus einem oben geschlossenen Trichter mit Hahn im Ablaufrohr und weitem Einfüllstutzen, der durch einen eingeschliffenen Hohlstopfen mit Hahn verschlossen werden kann. Der App. kann durch einen Absaugekolben mit der Wasserpumpe in Verb. gebracht werden. Niederschläge können in dem App. trocken gesaugt oder bei höheren Temperaturen getrocknet und gewogen werden. Der App. hat eine Länge von 21 cm, ein Gew. von 37 g und kann von P. Haak, Wien, bezogen werden. *B.*

A. Stock. Über einen neuen Thermoregulator und eine einfache Vorrichtung zur Erleichterung des Filtrierens bei analytischen Arbeiten [2]). — b) Ein winkelig gebogener Glasstab ist an dem Becherglas mit zwei Gummibändern befestigt, so daß das eine Ende quer über dem Becherglas zu liegen kommt. Die Vorrichtung soll das Aufbringen von Fl. und Niederschlag auf das Filter erleichtern, da in diesem Falle der Glasstab nicht mit der Hand gehalten zu werden braucht. *B.*

Neue Laboratoriumsapparate [3]). — *Vorrichtung zum Halten von Trichtern beim Filtrieren usw. nach O. Haase.* Dieselbe besteht aus einer aus Haken und Öse gebogenen Klammer aus Draht, die auf den Rand eines Stutzens aufgehängt wird und in zwei Größen von Max Kaehler und Martini, Berlin W., bezogen werden kann. *B.*

Szamatólski. Trichter zum beschleunigten Sammeln und Auswaschen eines Niederschlages [4]). — An einem Trichter mit längerem Abflußrohr ist an der Stelle, wo das Rohr an den Trichterkonus ansetzt, ein seitliches, etwas nach oben gerichtetes Stutzenrohr angebracht, das mittels Gummischlauches mit der Wasserleitung in Verbindung steht. Durch das gegen die gegenüberliegende Seite des Rohres geschleuderte W., das durch das schräg nach oben gerichtete Ansatzrohr eintritt, wird ein luftverdünnter Raum erzeugt und hierdurch ein rascheres Filtrieren ermöglicht. *Tr.*

W. C. Heraeus. Modifizierter Goochtiegel [5]). — Nach dem Vorschlage von Neubauer hat Vf. einen Goochtiegel hergestellt, bei welchem die Asbestschicht, welcher verschiedene Mängel anhaften, durch eine solche aus Platinschwamm ersetzt ist. *B.*

---

[1]) Chemikerzeit. 25, 11. — [2]) Daselbst, S. 541. — [3]) Daselbst, S. 987. — [4]) Pharm. Zeitg. 46, 175. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 923 (1901).

W. C. Heraeus. Der Neubauertiegel[1]). — Vf. teilt die Erfahrungen mit, welche er mit dem Neubauerschen Tiegel, in dem der Asbest des Goochtiegels durch Platinschwamm ersetzt ist, bei der Fabrikation gemacht hat. Der Tiegel wird gebrauchsfertig geliefert und ist auch für feine Niederschläge bei Anwendung der Saugpumpe undurchlässig, dagegen nicht zu brauchen für Niederschläge, die sich, wie $BaSO_4$, nach der Benutzung nicht durch Herauslösen entfernen lassen. Besonders bequem ist er für solche Fällungen, die sonst auf gewogenem Filter gesammelt werden müssen oder das Verbrennen des Filters nicht vertragen. *Ba.*

H. Zöpfchen. Kleinere Laboratoriumsmitteilungen[2]). — *Filterveraschung im Sauerstoffstrom.* Dieselbe geschieht bei schlecht veraschenden Filtern im Roseschen Tiegel aus Porzellan oder Platin, wobei durch die Deckelöffnung ein langsamer Strom von O eintritt. Als Vorteil wird angegeben, daß man das nasse Filter sofort veraschen kann, ohne Reduktionswirkung befürchten zu müssen. *B.*

Elektrische Apparate. — Paul Berkitz. Die Wechselstromleitungen in ihren Anordnungen und Berechnungen[3]). — Die kleine Schrift verfolgt den Zweck, Ingenieuren ein Kompendium für die Projektierung und Berechnung von Wechselstromnetzen zu geben. *A.*

F. W. Küster. Die elektrische Anlage des chemischen Laboratoriums der Bergakademie zu Klausthal[4]). — Beschreibung einer Schaltvorrichtung zur Entnahme von 6, 12, 48 oder 96 Volt nach Belieben an jedem Laboratoriumsplatz. *H. D.*

J. Sebelien. Ein Erhitzungsapparat für elektrischen Strom[5]). — Es sind sechs quadratische Heizplatten von 10 × 10 cm Flächengröße auf einer Schieferplatte montiert. Jede Platte ist mit einem Rand versehen und kann, um die Hitze etwas abzudämpfen, mit Sand oder Asbest belegt werden. Vor den Heizplatten befinden sich Metallschienen, welche den Strom führen. Um in den Platten die größte Hitze zu erzeugen, werden dieselben parallel geschaltet mit Hilfe von Stöpseln und kurzen Leitungsschnüren. Um die halbe Hitze zu erzeugen, werden die Platten zu zweien hintereinander geschaltet. Man kann so durch geeignete Schaltung jede gewünschte Temperatur einer einzelnen oder einer Reihe von Platten erreichen. Der App. wird von Dr. Peters und Rost, Berlin N., hergestellt. *B.*

Über einige neue Laboratoriumsapparate[6]). — *Elektrischer Heizapparat für gefahrlose Destillation von Äther.* Der App. besteht aus einem irdenen Gefäß, in dessen Boden eine Glühlampe eingesetzt ist. Zur Aufnahme des Kolbens mit dem Ä. dient ein Ring unter dem oberen Rande des Gefäßes. Die Lampe bedarf bei 110 Volt $^1/_2$ bis $^3/_4$ Amp. Der App. ist von Kaehler u. Martini, Berlin W., zu beziehen. *B.*

S. W. Young. Ein elektrisch geheizter und elektrisch kontrollierter Thermostat[7]). — Die Vorrichtung besteht hauptsächlich aus 4 Tln., dem

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1901, S. 386—388. — [2]) Chemikerzeit. 25, 1008. — [3]) Gr. 8°, 38 S., mit Tabellen und Figuren. Dresden 1901, Gerhard Kühtmann. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 26, 167—174. — [5]) Chemikerzeit. 25, 485—486. — [6]) Daselbst, S. 685. — [7]) Amer. Chem. Soc. J. 23, 327—330.

Bad, der Heizvorrichtung, dem Unterbrecher und dem Regulator. Ersteres kann von beliebiger Form sein, die Heizvorrichtung besteht aus einer Anzahl Glühlampen, der Unterbrecher besteht aus einem Magnetunterbrecher eines Telegraphenapp. und der Regulator aus einer modifizierten Form eines der gebräuchlichsten Gasregulatoren. Der Strom geht entweder durch die Lampen oder durch den Regulator und die Magneteinrichtung, welche den Lampenstrom unterbricht, bis der Kontakt im Regulator beim Zurückgehen der Temperatur im Bade wieder unterbrochen wird, der Magnet den Anker losläßt, wodurch der Lampenstrom wieder geschlossen wird. Der App. läßt sich so einstellen, daß die Temperatur innerhalb $^{2}/_{100}$ bis $^{3}/_{100}{}^{0}$ konstant bleibt. *B.*

Samuel Auchmuty Tucker und Herbert R. Moody. Verbesserter elektrischer Ofen für Laboratoriumszwecke [1]). — Der Ofen ist demjenigen von Moissan ähnlich und besteht aus Kohlenziegeln von 300 × 100 × 50 mm, die durch einen geeigneten Kitt verbunden und durch Eisenbänder zusammengehalten sind. Die Elektroden treten durch eine seitliche Bohrung ein und sind von den Kohlentiegeln durch Hüllen aus Ton oder Asbest isoliert. Außerdem sind sie noch durch einen Wassermantel und durch einen starken galvanischen Kupferüberzug gegen Oxydation und zu starke Erwärmung geschützt. *H. D.*

Klingelfuss. Über die Funkeninduktion [2]). — Vf. hat Induktorien konstruiert, die eine besonders große Funkenlänge geben. Er teilt Berechnungen über die Entladespannungen mit und vergleicht sie mit den erhaltenen Funkenlängen. Bei einer Spannung von etwa 600000 Volt kommt man zu 90 cm langen Funken. Die Spannung nimmt von 50 cm Funkenlänge ab (etwa 300000 Volt) schneller zu als die Funkenlänge, so daß zwischen beiden Größen keine Proportionalität herrscht. *H. D.*

G. Kümmell. Untersuchungen über das D'Arsonval-Galvanometer [3]). — Die Arbeit schließt an theoretische Untersuchungen von Des Coudres an über die Beziehung zwischen Empfindlichkeit und Feldstärke von Galvanometern mit beweglichem Stromrahmen. Es werden einige Typen beschrieben, abgebildet und untersucht. Die Instrumente mit kleinster Windungsfläche haben in Übereinstimmung mit der Theorie die größte Empfindlichkeit. Nur muß der Widerstand so gewählt werden, daß das Instrument aperiodisch ist. Mit zunehmender Feldstärke nimmt sowohl die Empfindlichkeit auf Ampère als auch der Widerstand zu. Das Resultat ist, daß die für den Gebrauch maßgebende Spannungsempfindlichkeit sich mit wachsender Feldstärke asymptotisch der Null nähert und bei einer gewissen Feldstärke ein scharfes Maximum hat. Hieraus ergeben sich Vorschriften für die Wahl der Feldstärke bei gegebenem Widerstand, damit das Instrument aperiodisch und doch möglichst empfindlich wird. *H. D.*

André Job. Das Ampèremanometer und seine weitere Anwendung in der Elektrochemie [4]). — Vf. beschreibt einen App., der dem Ampèremanometer von Bredig und Hahn [5]) ähnlich ist. Auf dem im

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 23, 473—476; Chem. News 85, 75. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 642—644. — [3]) Daselbst, S. 745—750. — [4]) Daselbst, S. 421—423; Bull. soc. chim. [3] 25, 7—9. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 259; JB. f. 1900, S. 165.

übrigen verschlossenen Wasservoltameter befindet sich eine enge Kapillare, durch die das Knallgas ausströmt. Die Ausströmungsgeschwindigkeit hängt von der lichten Weite der Kapillare ab und von ihr, sowie von der Stromstärke der innerhalb des App. herrschende Druck. Dieser wird an einem Wassermanometer abgelesen und gibt somit ein Bild von der Größe des Stromes. Von dem Bredig-Hahnschen App. abweichend ist die Verwendung eines Diaphragmas, so daß man die Gasentw. an jeder Elektrode besonders beobachten kann. Ferner verhindert Vf. das Mitreißen von Feuchtigkeit durch die Gasblasen durch eine Schicht von Petroleum auf dem Elektrolyten, während Bredig und Hahn zu diesem Zweck in den Weg des Gases einen Wattebausch anbrachten. *H. D.*

G. Bredig und O. Hahn. Das Ampèremanometer [1]). — Vff. weisen darauf hin, daß sie ihr Ampèremanometer früher als Job beschrieben und zum Patent angemeldet haben. Die Fortlassung des Filtrierens der Gase durch Watte und den Ersatz desselben durch eine Petroleumschicht halten sie nicht für praktisch; jedenfalls ist der App. der Vff. einfacher als derjenige von Job. *H. D.*

W. Ostwald. Berichtigung [2]). — Vf. berichtigt einige Prioritätsfragen über das Ampèremeter von Job und speziell über die periodischen Erscheinungen am Chrom. *H. D.*

W. Pfanhauser jr. Die voltametrische Wage [3]). — Der App. soll dazu dienen, daß nach Durchgang einer gewissen Strommenge, d. h. Abscheidung einer bestimmten Menge Metall auf den zu galvanisierenden Gegenständen der Strom selbsttätig unterbrochen wird. Vf. hängt die Kathode eines Kupfervoltameters an den Arm eines Wagebalkens und belastet den anderen Wagebalken mit dem für den beabsichtigten Niederschlag auf Kupfer umgerechneten Gewichtsstück. Nach Erreichung des gewünschten Niederschlaggewichtes kippt die Wage und unterbricht selbsttätig den Strom oder alarmiert durch eine elektrische Klingel. Die Aufhängung an einen Wagebalken ist keine neue Idee. *H. D.*

P. Ferchland. Automatische Voltameter [4]). — Vf. macht auf ein Patent von Edison [5]) aufmerksam, das einen ganz ähnlichen App. betrifft (vgl. Pfanhauser, voriges Referat), und beschreibt ein anderes, allerdings technisch nicht brauchbares automatisches Voltameter von Edison [6]). Unter einer Glasglocke wird elektrolytisch Knallgas entwickelt, so daß die Glocke hoch steigt. Nach einer bestimmten Strommenge schließt die aufsteigende Glocke oben einen Kontakt, in dem Knallgas entstehen Funken, das Gas explodiert, die Glocke sinkt herunter usw. *H. D.*

W. Pfanhauser jr. Die voltametrische Wage [7]). — Vf. verteidigt die Patentfähigkeit seiner voltametrischen Wage, aber nach Ansicht des Referenten ohne rechten Erfolg; sie ist dennoch patentiert worden [8]). *H. D.*

W. K. Shepard. Ein neuer Elektrolyt für das Kupfervoltameter [9]). — Vf. benutzt eine konz. $CuSO_4$-Lsg. (D. 1,2), die 1 Stde. lang bei

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 453. — [2]) Daselbst, S. 448—449. — [3]) Daselbst, S. 922—923. — [4]) Daselbst, S. 976—977. — [5]) D. R.-P. Nr. 16661 von 1880. — [6]) D. R.-P. Nr. 17921 von 1881. — [7]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 1070. — [8]) D. R.-P. Nr. 120843. — [9]) Sill. Amer. J. [4] 12, 49—56.

100° mit Kupfer digeriert und mit einer Spur NH_4Cl versetzt ist. Das Voltameter enthält drei Anoden- und zwei Kathodenplatten von 10 bis 20 cm Länge und Breite. Die Kanten sind abgerundet und sorgfältig poliert. Die Oxydation zwischen Versuch und Wägung durch die Luft vermeidet man am besten, wenn man die Kathode schnell in schwache H_2SO_4-Lsg. taucht, mit W. wäscht und über der Flamme trocknet. Man kann mit obiger Lsg. eine zwei- bis dreimal so große Stromdichte nehmen als in gewöhnlichen Lsgg., ohne große Fehler zu bekommen. Zwischen 20 und 40° ist die Temperatur ohne Einfluß, und es soll sich eine Genauigkeit von 0,1 Proz. erreichen lassen. *H. D.*

W. Nernst und R. von Lieben. Über ein neues phonographisches Prinzip [1]). — Platin erleidet durch Polarisation eine dauernde Änderung, die auf Gasaufnahme zurückzuführen ist. Vff. führten ein Platinband ohne Ende mittels eines Motors über einen Holzkeil, der mit Elektrolyt getränkt war und in einem mit Elektrode versehenen Glastrog stand. Polarisiert man nun mit schwankendem Strom und führt das Platinband schnell über den Holzkeil hinweg, so prägen sich die Schwankungen dem Platinbande in Form mehr oder weniger starker Polarisation ein. Benutzt man zur Polarisation die Stromschwankungen eines Mikrophons, so muß man, wenn man das Platinband später wieder über den Holzkeil führt und den durch die Polarisation erregten Strom durch ein Telephon schickt, die in das Mikrophon hineingesprochenen Worte wiederbekommen. Unerwarteterweise genügt aber nicht der Polarisationsstrom allein, sondern man muß noch einen Strom von außen durch den Telephonkreis senden. Je stärker dieser Strom ist, desto lauter ist die Wiedergabe der Worte. Wäre nur die dauernde Polarisation die alleinige Ursache, so müßte die fremde Stromquelle entbehrlich sein. Das Verhalten wäre erklärlich, wenn die durch die Polarisation erzeugten Widerstandsänderungen die Ursache wären, aber dann dürften sich Silberstreifen in Silbercyankalium-Lsg. nicht als Phonograph verwerten lassen, da an ihnen Widerstandsänderungen durch die Polarisation unwahrscheinlich sind; Ag-Streifen sind aber geeignet. Wahrscheinlich liegt die Ursache in einer oberflächlichen Auflockerung des Metalls durch die Polarisation und in der dadurch verursachten Änderung der Polarisationskapazität. Eine technische Verwendbarkeit des Phonographen halten Vff. für nicht wahrscheinlich. *H. D.*

Robert von Lieben. Einige Beobachtungen am „elektrochemischen Phonographen" [2]). — Vf. benutzte nicht mehr ein Band ohne Ende (vgl. voriges Referat), sondern Metallscheiben aus verschiedenen Metallen mit sorgfältig polierter Peripherie, an welcher der Holzkeil entlang streicht. Kupferscheiben als Kathoden in alkalischer $CuSO_4$-Lsg. gaben deutliche Reproduktionen 30 bis 40 mal. War die Kupferscheibe Anode, so ließ sich die Wiedergabe nicht oft wiederholen und war zudem undeutlich. Eine deutliche und mehrere 100 mal reproduzierende Kupferscheibe erhält man, wenn man den Holzkeil mit $ZnSO_4$-Lsg. tränkt, d. h. auf der Kupferperipherie Zink niederschlägt. Man muß unter 4 Volt bleiben, weil sonst Gasentw. auftritt und unklare Töne auftreten. Eine Ag-Scheibe in Silbercyankalium gibt auch einen vorzüg-

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 533—534. — [2]) Daselbst, S. 534—538.

lichen Phonographen. Diese und andere Versuche beweisen, daß die Erscheinung durch reine Polarisationswirkung nicht erklärt werden kann, auch nicht durch Änderung des Übergangswiderstandes. Vielleicht ist die von Edison beobachtete Änderung der Reibung an polarisierten Elektroden, die den Querschnitt des Berührungstropfens zwischen Keil und Peripherie und somit den Widerstand ändert, die Ursache. Am wahrscheinlichsten ist aber doch die Erklärung durch Änderung der Polarisationskapazität (vgl. voriges Referat). *H. D.*

Pierre Germain in Fontenay-aux-Roses, Frankreich. Aus Kohle und Metall gemischter Leitungskörper für Mikrophone und Relais. [D. R.-P. Nr. 120696] [1]). — Als *Leitungskörper* dient eine zu einem einheitlichen Körper verbundene Mischung von Kohle und Metall, wobei letzteres fein verteilt mit der Kohle vermischt ist oder im Innern der Kohle, von einem reinen Kohlenüberzug bedeckt, angeordnet wird. *Gthr.*

Verschiedene Apparate für Laboratorium und Technik. — H. Sertz. Schutzmaske für chemische Arbeiten [2]). — Dieselbe besteht aus einem aus verzinntem Eisendrahtnetz hergestellten cylindrischen Drahtkorb, der Kopf und Hals schützt und auf den Schultern ruht. Die Maske wird von Franz Hugershoff, Leipzig, geliefert. *B.*

Blödner und Vierschrodt in Gotha. Gasundurchlässiger Gummischlauch. [D. R.-P. Nr. 123284] [3]). — Die für Gase undurchdringliche Schicht Gelatine oder dergleichen um den *Gummischlauch* wird wiederum mit einem äußeren Gummischlauch umgeben. *Gthr.*

Wilhelm Eisner in Berlin. Nicht anbrennbarer Gas-Gummischlauch. [D. R.-P. Nr. 116621] [4]). — Die *Gummischläuche* werden mit einer *Asbestumhüllung* versehen. *Gthr.*

W. v. Heygendorff. Neuer Schraubenquetschhahn [5]). — Derselbe kann wie jeder andere Quetschhahn zum Absperren von Fl. Verwendung finden und durch den Druck der Finger betätigt werden, dann aber ermöglicht derselbe auch eine äußerst feine Regulierung des Flüssigkeitsstrahles, so daß er als Universalquetschhahn dienen kann. Der durch die Schraube bewirkte ganz regelmäßige Zufluß einer Fl. gestattet ferner, das Dekantieren wesentlich zu erleichtern, indem der Hahn als Abschluß eines Hebers dient, vermittelst dessen die Fl. von dem Niederschlag abgezogen wird. Der Quetschhahn ist von Franz Hugershoff, Leipzig, zu beziehen. *B.*

Neue Laboratoriumsapparate [6]). — *Selbsttätig regulierende, längsgeteilte Wasserzuflußröhre für Wasserbäder, die nicht an die Wasserleitung angeschlossen sind.* Der App. besteht aus einer Sturzflasche, die mittels eines Stativs direkt in das Niveaurohr eines Wasserbades eingehängt wird. Die Verb. der Flasche mit dem Niveaurohr geschieht durch eine Röhre, die längs durch eine Scheidewand getrennt ist. Die eine Hälfte ist unten geschlossen und hat eine seitliche Öffnung; die andere führt gerade durch. Bei gefülltem Wasserbad ist die seitliche Öffnung geschlossen, sinkt das Niveau, so wird die Öffnung frei, es tritt Luft durch dieselbe ein und Wasser fließt durch die andere Seite aus

---

[1]) Patentbl. 22, 920. — [2]) Chemikerzeit. 25, 629. — [3]) Patentbl. 22, 1326. — [4]) Daselbst, S. 239. — [5]) Chemikerzeit. 25, 590; Pharm. Centr.-H. 42, 411—412. — [6]) Chemikerzeit. 25, 246.

dem Kolben so lange aus, bis die Öffnung wieder verschlossen ist. Die Niveauröhre ist gesetzlich geschützt und von C. Gerhardt, Marquarts Lager chemischer Utensilien, Bonn, zu beziehen. *B.*

Neue Laboratoriumsapparate[1]). — *Reagierglashalter nach Frank.* Derselbe soll haltbarer und bequemer sein als der mit Gummiring. Die Gläser werden durch eine seitliche Feder gehalten. Der App. ist von Kaehler u. Martini, Berlin W., zu beziehen. *B.*

M. Kaehler u. Martini. Über einige neue Laboratoriumsapparate[2]). — *Reagierglasgestelle nach Dr. Walter Schacht.* Es sind zwei kreisrunde Platten übereinander angebracht, von denen die obere in konzentrischen Kreisen mit nach der Mitte zu enger werdenden Öffnungen zur Aufnahme der Reagiergläser versehen ist. Es soll durch diese Anordnung die Übersichtlichkeit bei Parallelversuchen erhöht und Verwechselungen unter den Gläsern vermieden werden. *B.*

Neue Laboratoriumsapparate[3]). — *Reagenzgläsergestell für Vorlesungszwecke.* Der App. besteht aus einem Stativ mit verschiebbarem Metallrahmen, dessen obere Leiste mit Ringen versehen ist zur Aufnahme von sechs größeren Reagenzgläsern. Auf der Rückseite des Rahmens sind Schienen angebracht, in welche weißes oder buntes Papier eingeschoben werden kann. Der App. wird nach den Angaben von Anschütz von C. Gerhardt, Marquarts Lager chemischer Utensilien, in den Handel gebracht. *B.*

A. Gawalowski. Ein neues Eprouvettengestell[4]). — An Stelle des komplizierten und schweren und daher kostspieligen Gestelles nach Petri hat Vf. ein wesentlich einfacheres und billigeres konstruiert, das aus einem Streifen Blech ausgestanzt und wellenförmig gebogen ist. Die spezielle Beschreibung nebst Figuren siehe im Original. Das Gestell ist bei A. Kreidl, Prag, erhältlich. *B.*

E. Rupp. Über einige Laboratoriumsapparate[5]). — *Stativ für spektralanalytische Untersuchungen.* Auf einem gemeinsamen Stativ befinden sich der Halter für ein horizontal und vertikal verschiebbares Spektroskop und ein Objektträger, ferner in einer Anordnung ein Bunsenbrenner und eine Leuchtflamme mit gemeinsamer Gaszuführung und Wechselhahn. Das Stativ für den Objektträger trägt außerdem eine Klammer für ein Reagenzrohr und einen durch ein Kniegelenk beliebig verstellbaren Spaltdraht für Platinösen. *B.*

F. Allihn. Neue Laboratoriumsapparate[6]). — *Dreifuß mit seitlicher Stütze.* An den Ring eines Dreifußes ist seitlich eine Stütze aus Eisendraht angenietet, in welcher beim Erhitzen eines Kolbens der Kolbenhals eine Auflage finden soll. Dadurch wird ein weiteres Stativ vermieden. Der App. wird von Warmbrunn, Quielitz u. Co. in Berlin geliefert. *B.*

A. Kossel. Beschreibung einiger Apparate[7]). — *Natriumpresse zur Herstellung von $^1/_{10}$ n-Lsgg.* Mit Hilfe des App. ist es möglich, ausgehend von metallischem Na, $^1/_{10}$ n-NaOH-Lsgg. ohne Benutzung

---

[1]) Chemikerzeit. **25**, 566. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. **14**, 804—805 (1901). — [3]) Chemikerzeit. **25**, 246. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. **40**, 644. — [5]) Orig.-Mitt. Chem. Centr. **72**, II, 521. — [6]) Chemikerzeit. **25**, 1113. — [7]) Zeitschr. physiol. Chem. **33**, 1.

der Wage herzustellen, indem die erforderliche Menge Na als Draht gemessen wird. Die Presse besteht aus einem eisernen Cylinder, in welchem sich mittels einer Schraube ein Stempel verschieben läßt; der Cylinder ist unten mit einer Kappe mit Preßloch verschlossen. Die den Stempel bewegende Schraube ist sehr genau gearbeitet und trägt am oberen Ende eine in 100 Tle. geteilte Scheibe. An der Führung der Schraube befindet sich ein Index, an dem die Umdrehungen der Teilscheibe abgelesen werden können. Zur Herstellung der Lauge wird ein mit dem Korkbohrer ausgeschnittenes Stück Na in den Cylinder gebracht, wodurch derselbe ganz ausgefüllt wird. Dann wird die Schraube gedreht bis der Na-Draht eben austritt, letzterer wird abgeschnitten, die Stellung der Schraube abgelesen, ein Becherglas mit 30 ccm A. untergestellt und die zur Pressung der gewünschten Menge Na (1,15 g für 500 ccm $^1/_{10}$ n-NaOH-Lsg.) erforderlichen Umdrehungen der Schraube ausgeführt. Dann wird der Draht am Preßloch mit scharfem Messer abgeschnitten. Nach Lsg. des Na wird die Lsg. auf 500 ccm aufgefüllt. Als größter Fehler beim Pressen wurden $\pm$ 0,6 mg Na beobachtet. Der App. wird von M. Rinck, physiologisches Institut, Marburg, ausgeführt. *B.*

Neue Laboratoriumsapparate [1]). — *Mörser zur Natriumamalgambereitung nach Wetzel.* Der Porzellanmörser hat eine etwas tiefere Form, das Pistill hat am unteren Ende einen dreieckigen Ausschnitt zur Aufnahme der Na-Stückchen, welche so unter dem Hg festgehalten werden können, so daß die ganze Rk. unter Hg stattfindet und sich kein Oxyd bilden kann. Das mit dem App. hergestellte Amalgam soll sich durch große Reinheit und gleichmäßige Zus. auszeichnen. Der App. ist bei Kaehler u. Martini, Berlin W., zu beziehen. *B.*

A. Kossel. Beschreibung einiger Apparate [2]). — *Apparat zur Zerkleinerung tierischer Organe.* Die Zerkleinerung geschieht in der Weise, daß die Substanzen durch unter Druck austretende CO_2 in eine hart gefrorene Masse verwandelt werden, welche durch eine Fräsevorrichtung, bestehend aus vier Messern, die auf einer vertikalen Welle befestigt sind und durch einen Schnurlauf in schnelle Umdrehungen (1500 pro Minute) versetzt werden, in eine schneeartige Masse übergeführt wird. Das hart gefrorene Organ wird mittels einer von Hand gedrehten Kurbel auf einem Schlitten den Messern beständig zugeführt. Der ganze App. ist von einem zweiteiligen Blechkasten umgeben. Figuren siehe im Original. Der App. wird von M. Rinck, physiologisches Institut, Marburg, hergestellt. *B.*

J. Alfa. Schüttelapparat [3]). — Die zu schüttelnde Flasche wird in einem Drahtkorb befestigt, der gleich einer Schaukel aufgehängt ist und durch eine auf einem Exzenter befestigte Stange bewegt wird. Der Antrieb des Exzenters geschieht durch eine Raabesche Turbine. *B.*

E. Thiele. Ein neuer Schüttel- und Tropftrichter [4]). — An demselben fehlt der Schlüsselhahn; es liegt dem App. das Prinzip der pharmazeutischen Tropffläscchen zugrunde, wie dasselbe bei dem vom Vf.

---

[1]) Chemikerzeit. 25, 566. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 33, 1. — [3]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 4, 250. — [4]) Chemikerzeit. 25, 397.

angegebenen Bürettenverschluß angewandt worden ist. Der App. ist von Franz Hugershoff, Leipzig, zu beziehen. *B.*

A. Thilmany. Neue Laboratoriumsapparate [1]). — *Rührwerk mit elektrischem Antrieb und Doppelwirkung.* — Das Charakteristische der Einrichtung ist, daß außer dem Rührer auch das Gefäß mit der zu rührenden Fl. durch einen entsprechend eingerichteten Mechanismus so in Drehung versetzt wird, daß dieselben einander entgegengesetzt verlaufen, wodurch eine besonders kräftige Wirkung erzielt werden soll. Der App. wird von Kaehler u. Martini, Berlin, hergestellt. *B.*

A. Kossel. Beschreibung einiger Apparate [2]). — *Eine neue Form der Centrifuge.* Der App. besteht aus einem kräftigen Rad von 54 cm Durchmesser mit 8 Speichen, an welchen möglichst nahe der Peripherie rechteckige Gefäße in schräg nach unten und außen gehenden Schlitzen aufgehängt sind. Diese Gefäße sind aus Messingblech und dienen zur Aufnahme gleichgeformter Glasgefäße. Erstere werden durch federnde Stifte getragen, welche beim Schwingen niedergedrückt werden, wodurch die Gefäße von dem Radkranz auf ihrer ganzen Länge unterstützt werden, so daß ein Verziehen ausgeschlossen ist. Die Centrifuge soll 1500 Umdrehungen machen, wozu bei voller Belastung etwa $^1/_3$ HP. nötig ist. Der App. wird von M. Rinck, physiologisches Institut, Marburg, hergestellt. *B.*

A. Gawalowski. Schlämmkolben und Schlämmnuß für die mechanische Ackerboden- und Tonanalyse [3]). — Einrichtung und Handhabung der App. werden an Hand von Zeichnungen beschrieben. *B.*

A. Michael. Über einige Laboratoriumsapparate [4]). — *Modifikation der Hempelschen Säule.* Als Träger der Hempelschen Säule, die bei der Trennung von Gemischen gute Dienste leistet, verwendet Vf. ein beiderseits offenes, unten schräg abgeschnittenes Rohr, welches bis auf den Boden des Kolbens reicht. Das obere Ende reicht noch etwas in die erste kugelförmige Erweiterung des Kolbenhalses hinein. Das Rohr erhält einige Eindrücke zur Verhinderung des Herunterfallens von Glasperlen. Für Vakuumdest. wird erst das Kapillarluftrohr eingeführt, dann die kurzen Glasröhrchen nachgefüllt. Für Arbeiten mit der Hempelschen Säule wird der Wurtzsche Fraktionierkolben als besonders vorteilhaft empfohlen. *B.*

Sylvain Hirsch. Bromierungsapparat [5]). — Für Bromierungen aliphatischer Säuren empfiehlt Vf. folgenden App., welcher aus einem Kolben mit angeblasenem, schräg aufwärts gerichtetem, 1 m langem Kühlrohr und eingeschliffenem Tropftrichter besteht. Über das Kühlrohr wird der Kühlmantel gezogen und letzterer in einer Klammer befestigt. Während der Rk. wird der ganze App. mit Hilfe einer Turbine geschüttelt, wobei sich die Klammer des Kühlers in einem Scharnier dreht. *B.*

M. LeBlanc. Über Diaphragmen [6]). — Vf. führt weitere Versuche an mit säurebeständigen Diaphragmen von Villeroy u. Boch

---

[1]) Chemikerzeit. **25**, 115. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. **33**, 1. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. **40**, 776. — [4]) Ber. **34**, 4058—4059. — [5]) Chemikerzeit. **25**, 437. — [6]) Zeitschr. Elektrochem. **7**, 653—656.

in Mettlach, welche wohl die Grenze darstellen, die bei säurefesten gebrannten Diaphragmen in bezug auf geringen elektrischen Widerstand erreicht werden können und in größeren Abmessungen mit bedeutender Festigkeit hergestellt werden sollen. Dieselben bestehen aus etwa 75 Proz. SiO_2, 25 Proz. Al_2O_3 oder 70 Proz. SiO_2, 28 Proz. Al_2O_3 und etwa 2 Proz. Alkali. Die Pukallsche Masse besteht aus 70 bis 71 Proz. SiO_2, 27 bis 28 Proz. Al_2O_3 und etwa 1,5 Proz. Alkali. Der Spannungsverlust in einer 5 mm dicken Platte beträgt 0,17 Volt bei 0,03 Amp./qcm. Die Pukallsche Masse besitzt einen größeren Widerstand als diese und einen geringeren als die frühere Platte von Villeroy u. Boch. Auch ist die Diffusion der neuen Platte größer als die der alten. Die Pukallsche steht zwischen beiden. Die Leitfähigkeit nimmt proportional dem Querschnitt jeder Pore zu, die Diffusion steigt proportional dem Quadrat des Querschnitts jeder Pore. Die Diffusion nimmt also bei Verringerung des Querschnitts bedeutend schneller ab als die Leitfähigkeit. *B.*

R. Heinz. Der Gutmannsche Kugelturm als Reaktions- und Absorptionsturm [1]). — Vf. gibt Berechnungen über die Größe von Reaktions- und Absorptionstürmen und die Füllungen derselben. Er gibt der Füllung aus Ringen mit Kugeln gemischt den Vorzug. Ringe allein oder Koks sind zu verwerfen. Die Anwendung von Voll- oder Hohlkugeln ist von Fall zu Fall zu entscheiden; die Hohlkugeln sind der größten Anwendung fähig. *B.*

R. Heinz. Der Gutmannsche Kugelturm als Reaktions- und Absorptionsturm [2]). — Vf. stellt einen Rechnungsfehler richtig, der ihm bei seinen früheren [3]) Ausführungen über diesen Gegenstand untergelaufen ist. *B.*

O. Markfeldt. Über die Herstellung von Reservoirs für saure oder alkalische Flüssigkeiten [4]). — Für die Herstellung von Bassins zur Aufbewahrung von Säuren oder Alkalien wird die Verwendung eines sogenannten säurefesten Asphalts der Chemischen Fabriken und Asphaltwerke A.-G. Worms a. Rh. empfohlen; zugleich wird die Ausführung der Arbeiten bei der Herstellung größerer Behälter beschrieben. Der säurefeste Asphalt wird über kräftigem Feuer geschmolzen und damit der Zwischenraum zwischen dem Mauerwerk und einer Gießplatte ausgefüllt. Im allgemeinen genügt eine Schicht von 2 cm Stärke. In derartige Behälter können auf 50 bis 60° erhitzte Mineralsäuren abgelassen werden, ohne daß die Wände, selbst bei einer tagelangen Einw., verändert werden. Stundenweise werden sogar 80° vertragen. Von der Anwendung der Knauffschen Platten als Belag für Säure- oder Laugebehälter glaubt Vf. abraten zu müssen, da die Fugen nie so dicht und haltbar hergestellt werden können, daß sie der Einw. von Säuren oder Alkalien auf die Dauer widerstehen. *B.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **14**, 132—134 (1901). — [2]) Daselbst, S. 197 (1901). — [3]) Vgl. das vorangehende Referat. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 801—804 (1901).

Vorlesungsversuche.

R. Salvadori. Vorlesungsversuche über das Prinzip der Erhaltung des Gewichtes[1]. — Vf. empfiehlt, den von Ostwald vorgeschlagenen Versuch derart auszuführen, daß man in ein etwa 40 cm langes, schwer schmelzbares Rohr von 2 bis 3 cm lichter Weite, das an einem Ende geschlossen ist, ein Stückchen P bringt, das andere Ende der Röhre zu einer Kapillare auszieht, zuschmilzt und wägt. Durch Erhitzen wird der P zur Entzündung gebracht und wieder gewogen, wobei das Gew. unverändert bleibt. Wird die Kapillare unter Quecksilber abgebrochen, so tritt letzteres schnell in die Röhre ein. Ferner bringt man in eine ebensolche Röhre wenige Cubikcentimeter konz. HNO_3 und ein kleines Röhrchen mit Cu-Pulver, zieht wieder zu einer Kapillare aus, schmilzt zu und wägt. Durch Schütteln werden die Substanzen vermischt. Das Gew. bleibt trotz der starken Rk. unverändert. Beim vorsichtigen Öffnen der Kapillare entweichen reichliche NO-Dämpfe. *B.*

R. Salvadori. Weiteres über das Gesetz der Erhaltung des Gewichtes[2]. — Als weiterer Vorlesungsversuch wird die Bildung von Ammoniumamalgam beschrieben. Die beiden Schenkel eines starkwandigen Λ-Rohres werden zugeschmolzen und am oberen Teile ein engeres Röhrchen angeschmolzen. In den einen Schenkel bringt man einige Stückchen Na-Amalgam, in den anderen ein gleiches Vol. konz. NH_4Cl-Lsg., evakuiert, schmilzt das Röhrchen zu und wägt. Durch Schütteln werden die Substanzen gemischt, wobei sich in kurzer Zeit die ganze Röhre mit schwammigem NH_4-Amalgam erfüllt; dann wird wieder gewogen. Das Gew. bleibt unverändert. Vf. empfiehlt, den Versuch unter diesen Bedingungen anzustellen und zu evakuieren, damit der entstehende H-Druck nicht die Bildung des Amalgams verhindert. *B.*

A. A. Noyes und A. A. Blanchard. Vorlesungsversuche zur Erläuterung der elektrolytischen Dissoziation und der Gesetze der Reaktionsgeschwindigkeit und des chemischen Gleichgewichts[3]. — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre berichtet[4]. *B.*

D. Vitali. Leichte Vorlesungsexperimente zur Demonstration der Dissoziation des Salmiaks und anderer Ammoniumsalze durch die Wärme[5]. — Beim Erhitzen eines Gemenges von KJ und KJO_3 wird kein J entwickelt, wohl aber durch Zusatz von NH_4Cl, weil durch Dissoziation des letzteren sich HCl bildet, welcher mit KJ und KJO_3 unter Bildung von J reagiert. In w. Lsg. tritt dieselbe Erscheinung ein. Ebenso wirkt $(NH_4)_2SO_4$ beim Erwärmen. Desgleichen wird aus KBr und $KBrO_3$ durch Erhitzen mit NH_4Cl Br und aus KCl und $KClO_3$ Cl entwickelt. *B.*

E. Mameli und M. Comella. Über eine Erscheinung, welche man bei der Umkehrung der Flamme beobachtet[6]. — Beim Experimentieren mit dem von Teclu empfohlenen App., der dazu dient, die Umkehrbarkeit der Flamme zu zeigen, hatten Vff. folgendes beobachtet: Wenn

---

[1]) Gazz. chim. ital. 31, I, 400—401. — [2]) Daselbst, S. 474—476. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 36, 1—27. — [4]) Vgl. JB. f. 1900, S. 180. — [5]) Boll. chim. farm. 40, 721—723; Ref. Chem. Centr. 72, II, 1327. — [6]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 10, II, 139; Gazz. chim. ital. 31, II, 255.

man vorsichtig den Gaszufluß vermindert und die obere Öffnung des Rohres, in dem die Verbrennung stattfindet, durch eine durchlochte Asbestscheibe verengert, so gelangt man zu einem Punkt, in dem die Flamme die Luftöffnung verlassen, aber die Gasöffnung noch nicht erreicht hat und nun zwischen beiden Röhren schwebt. In dieser Flamme unterscheidet man einen äußeren, bläulichen Rand und eine mittlere, lichtstärkere Zone; bei aufmerksamerer Beobachtung sieht man, daß die Helligkeit dieser Zone nicht auf beiden Oberflächen der Flamme gleich ist, sondern daß diese Zone sich aus zwei Flammen zusammensetzt, einer bläulichen und breiteren, welche der Luftöffnung entspricht, und einer helleren und schmaleren, welche der Gasöffnung entspricht. Eine einzige Flamme erkennt man hier als das Resultat zweier Verbrennungen, von Gas in Luft und von Luft in Gas. *Ba.*

F. Böck. Über Vorlesungsexperimente mit dem elektrischen Ofen [1]). — Vf. demonstriert die mit dem elektrischen Ofen erreichbaren Temperaturen durch das Verhalten von CaO und MgO in demselben, welche leicht geschmolzen werden können. Ebenso läßt sich das Schmelzen von Al_2O_3 und SiO_2, die Dest. von Ag, die Darst. von Carbiden des Ca und Si leicht zeigen. Als Ofenblöcke benutzt Vf. solche aus Kalksteinsand und Gips. Ferner wird der Borcherssche Universalofen beschrieben, sowie eine vom Vf. für Vorlesungszwecke ersonnene Konstruktion für direkte und indirekte Erhitzung. Bei ersterer ist es möglich, die rein thermische Wirkung des Lichtbogens von der elektrolytischen des Stromes zu trennen. *B.*

Metalloide.

Wasserstoff. Sauerstoff.

Armand Gautier. Die brennbaren Gase der Luft. Der Wasserstoff in der Atmosphäre [2]). — Die Arbeit ist eine durch analytische Details usw. vermehrte Zusammenfassung der früheren Arbeiten des Vfs. [3]); sie ist in 4 Kapitel gegliedert: 1. Methoden zur Erkennung und Bestimmung der Begleitgase der Luft, besonders ihrer brennbaren Gase. 2. Vergleichende Prüfung der Luft der Städte, des Landes, des Meeres und der oberen Luftschichten. 3. Natur der brennbaren Gase der Luft der Städte, des Waldes usw. 4. Ursprung dieser Gase und besonders des Luftwasserstoffs. Im 4. Kapitel findet sich (S. 101—104) folgende, von den früheren Mitteilungen abweichende Angabe über die Zus. der bei Einw. von Säuren auf Granit entstehenden Gase: Läßt man im Vakuum bei 150° auf 1 kg Granit, mit $^1/_2$ Mol. W. verd., sirupöse Phosphorsäure einwirken, so entwickeln sich neben Spuren HCl 1,2 ccm H_2S, 272,6 ccm CO_2, 12,3 ccm Acetylen, Spuren Methan, 230,5 ccm N

---

[1]) Österr. Chemikerzeit. 4, 370—374; Ref. Chem. Centr. 72, II, 717. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 22, 5—110. — [3]) Compt. rend. 130, 1677; 131, 13, 86, 535, 647; vgl. JB. f. 1900, S. 184—185 und die folgenden Referate.

(reich an Argon) und 53,0 ccm H. Beim Erhitzen von fein gepulvertem Granit, Orphit, Lherzolit und Basalt auf Rotglut erhält man aus 100 g:

	Granit von Vire	Orphit von Villefranque
CO_2	16,27 ccm	99,77 ccm
H_2S	1,05 „	1,56 „
CO	6,81 „	13,60 „
CH_4	1,72 „	5,58 „
N	0,48 „	1,93 „
H	134,61 „	157,68 „
	160,94 ccm	280,12 ccm

1 kg Granitpulver, mit W. im geschlossenen Rohr auf 280 bis 300° erhitzt, ergab 1,0 ccm H_2S, 5,3 ccm CO_2, 2,3 ccm O (der wahrscheinlich aus der dem Pulver anhaftenden Luft stammt), 10,10 ccm N und 14,60 ccm H. *Tl.*

Armand Gautier. Ursprung des atmosphärischen Wasserstoffs[1]). — Hierüber ist schon berichtet worden[2]). *Tl.*

Armand Gautier. Bildung von Wasserstoff in den Eruptivgesteinen. Einwirkung von Wasserdampf auf Ferrosalze[3]). — Vf. hat früher[4]) gezeigt, daß die Eruptivgesteine beim Erhitzen auf Rotglut eine beträchtliche Menge Gas, hauptsächlich H, abgeben, welches ursprünglich nicht vorhanden ist. Granit entwickelte 6,7 Vol., Porphyr 2,4 Vol., Orphit 4,6 Vol. und Lherzolit 1,2 Vol. H. Da das Gesteinspulver an W. neben NH_3 geringe Mengen Ferrosalze abgibt, so vermutete der Vf. die Bildung von H durch Einw. von W. auf Eisennitrid und -hydrür, welche sich tatsächlich in einigen Gesteinssorten vorfanden. Indessen wären die so entstehenden H-Mengen viel zu gering, um die obigen Zahlen zu erklären. Versuche haben nun ergeben, daß Ferrosalze (sorgfältig von metallischem Fe befreit), bei 750 bis 800° Wasserdampf zers., sich zu Ferrisalzen oxydieren und H entwickeln. Diese Tatsache erklärt, daß beim Erhitzen der angeführten Gesteine die 1,8 Proz. ihres Konstitutionswassers bei Rotglut auf die in ihnen enthaltenen Ferrosalze (hauptsächlich Silikate) einwirken und so unter Bildung von Ferrisilikaten H entwickeln; gleichzeitig entstehende CO_2 bewirkt unter sehr starkem Druck weiter Bildung von freier Kieselsäure und von magnetischem Eisenoxyd. In tiefen Erdschichten, wo des großen Druckes wegen der H nicht entweichen kann, findet Anhäufung desselben statt und bewirkt die umgekehrte Rk., nämlich Reduktion der Ferrisalze. Zwischen dem am Orte entstehenden, dem aus der Tiefe kommenden H, dem Wasserdampf, den oxydierten und oxydierbaren Silikaten findet unaufhörlich Wechselwirkung statt, wodurch die Ferro- und Ferrisilikate entstehen. In den entweichenden Gasen befinden sich außer H noch CO_2, CO, CH_4, N, A, aromatische Kohlenwasserstoffe, HCNS, NH_3 usw. CO_2 entsteht durch Dissoziation der Carbonate, CO durch Einw. von CO_2 auf Ferrosalze bei Rotglut. *Tl.*

William Crookes. Die Schichtungen des Wasserstoffs[5]). — Beim Durchgehen eines Induktionsstromes durch ein Glasrohr, welches mit

[1]) Bull. soc. chim. [3] 25, 231—235. — [2]) Compt. rend. 131, 647—652; vgl. JB. f. 1900, S. 185. — [3]) Compt. rend. 132, 189—194. — [4]) Daselbst, S. 58 u. 64; vgl. diesen JB., S. 12. — [5]) Lond. R. Soc. Proc. 69, 399—413; Chem. News 85, 85—87, 97—100.

stark verd. H angefüllt ist und wobei ein Platinring als Kathode und eine Platinspitze als Anode dient, beobachtet man in der Nähe der Kathode einen dunkeln Raum und dahinter eine Reihe gefärbter Zonen. Jede derselben ist nach der Kathode zu konvex und blau, nach der Anode zu konkav und gelbrot gefärbt. Bei der spektroskopischen Untersuchung zeigte der blaue Teil das Hg-Spektrum, der gelbrote das des H. Durch Einschalten eines langen Spiralrohres zwischen Pumpe und dem Versuchsrohr gelang es, das Hg daraus ganz zu entfernen, so daß nur die gelbroten H-Schichten sichtbar blieben. Eine an einzelnen Stellen noch auftretende schwache blaue Färbung rührte von dem zum Trocknen benutzten P_2O_5 oder vielmehr von einer Beimengung des P_2O_5 her, welche durch mehrfaches Erhitzen des P_2O_5 im H-Vakuum beseitigt werden konnte. Gassiots Beobachtung des Verschwindens der blauen Schichtung eines H-Vakuums durch Vorschalten eines großen Widerstandes (1865) erklärt sich dadurch, daß bei starkem Strom die Leitung durch H und durch Hg-Dampf erfolgt, während nach Einschaltung des Widerstandes nur noch der H leitet. Der in der Nähe der Kathode sichtbare dunkle Raum rührt daher, daß die Elektronen, bzw. die damit identische, strahlende Materie die schwereren Atome vor sich hertreiben, während die Schichtungen dadurch entstehen, daß die Atome sich an einzelnen Stellen anhäufen, an anderen wieder dünner verteilt sind. Wo Elektronen auf dichtere Anhäufungen der H-Atome stoßen, wird ihre Bewegung in Ätherschwingungen umgesetzt. Die Hg-Atome, welche die blaue Schichtung bewirken, stauen sich an den Anhäufungen der H-Atome, ihrer größeren Trägheit wegen aber vor denselben. Die Bewegungen der Elektronen ähneln mehr denen eines Rauches oder Nebels, als denen der Gasmoll. Nach Meinung des Vfs. ist das Elektron das Atom der Elektrizität, und es gibt nur eine Art von Elektronen. Ein negatives Ion enthält einen Überschuß, ein positives eine Minderzahl von Elektronen gegenüber dem neutralen Atom. *Tl.*

Morris W. Travers. Die Verflüssigung von Wasserstoff [1]). — Der Vf. bespricht die Prinzipien, sowie die bisherigen Methoden zur Verflüssigung von H. Nach seinen eigenen Versuchen wird H von 200 atm. zunächst durch ein Gemisch von A. und flüssiger CO_2 auf — 80°, dann durch flüssige Luft, die unter 100 mm Druck im Sieden erhalten wird, auf — 200° abgekühlt. Durch Austritt durch ein Ventil wird Ausdehnung und damit progressive Abkühlung nach dem Lindeschen Prinzip erzielt. Das Ventil ist genau beschrieben. Der H wurde aus technischem Zn und H_2SO_4 dargestellt. Seine Reinigung erfolgt im App. selbst durch die fraktionierte Abkühlung. Die Kosten sind nicht übermäßig groß. *Tl.*

James Dewar. Die Bestimmung des Siedepunktes von flüssigem Wasserstoff mittels Wasserstoff- und Heliumthermometern [2]). — Die frühere Siedepunktsbestimmung mittels eines Widerstandsthermometers auf — 238,4° [3]) beruhte auf Extrapolation und war deshalb korrekturbedürftig. Die neue Bestimmung des Sdp. wurde mit einem Gasthermo-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 37, 100—114; Phil. Mag. [6] 1, 411—423. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 23, 417—432; Sill. Amer. J. [4] 11, 291—301. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. 64, 227; vgl. JB. f. 1898, S. 340.

meter bei konstantem Vol. ausgeführt, wobei anfangs bei 0° etwa $^3/_8$ atm. Druck herrschten, der später bei der tiefen Temperatur so verringert wurde, daß eine Kondensation und eine Abweichung von den Gasgesetzen ausgeschlossen war. Die Versuche sind im Original durch Figuren erläutert. Die Füllung des Thermometers geschah mit elektrolytischem H, mit H aus Palladiumwasserstoff und mit dem aus flüssigem H entwickelten Gase; als Ausdehnungskoëffizient des H wurde 0,00366254 angenommen. Die gefundenen Zahlen für den Sdp. des H sind: — 253,0, — 253,37 und — 252,8°. Kontrollen des Sdp. für flüssigen O ergaben bei den beiden ersten Versuchen mit der gleichen Thermometerfüllung — 182,2 und — 182,67°. Um zu zeigen, daß ein Gas bei seinem eigenen Sdp. noch als Füllung für ein Gasthermometer benutzt werden kann, wurde ein O-Thermometer zur Bestimmung des Sdp. von flüssiger Luft benutzt, wobei Werte resultierten, die mit denen eines sehr genauen Goldwiderstandsthermometers übereinstimmten. Weiter konnte mit CO_2-Füllung der Sdp. der festen CO_2 zu — 78,22° bestimmt werden. Mit Helium als Füllung des Gasthermometers erhielt man als Sdp. des H — 252,68 und 252,81°, so daß sich als Mittelwerte für die Sdpp. von H — 252,5 und von O — 182,5° ergeben. *Tl.*

D e w a r. Fester Wasserstoff[1]). — Vf. zeigt zunächst das verschiedene Verhalten von flüssigem H, N und O. Während flüssige Luft, infolge ihrer dreimal größeren D. verglichen mit gasförmiger Luft, beim Verdampfen in einem hinlänglich flachen Gefäß an den Außenwänden herabfällt, sieht man bei dem gleichen Versuch mit flüssigem H, wenn man hierbei das Gefäß lose mit einer Glasplatte bedeckt, den entweichenden Dampf wie ein leichtes Gas in die Höhe steigen; wird die Glasplatte fortgenommen, so beobachtet man, daß das Gefäß sich allmählich mit einem Schnee von fester Luft anfüllt, da die Luft in Berührung mit dem außerordentlich kalten H-Dampf augenblicklich gefriert. Das ungleichartige Verhalten von flüssigem N und O demonstriert der Vf. durch gleichzeitiges Evakuieren von zwei D e w a r schen Gefäßen, von welchen das eine flüssigen N, das andere flüssigen O enthält. Beide Fll. kommen dabei in heftiges Sieden, aber nach kurzer Zeit ist der N in einen dichten weißen Schnee verwandelt, während der O flüssig bleibt. Beim Überschichten von flüssigem O mit flüssigem H in einem gleichen Gefäß wird indessen auch der O fest und verwandelt sich bald in durchsichtiges blaues Eis. Taucht man eine auf beiden Seiten zugeschmolzene Glasröhre, die an ihrem oberen Ende eine pipettenartige Erweiterung besitzt, mit dem unteren Ende in flüssigen H, der sich in einem D e w a r schen Gefäß befindet, so gelingt es auf diese Weise, alle in der Röhre befindlichen Gase zu verflüssigen, mit Ausnahme von Helium und H selbst. Hat man die pipettenartige Erweiterung der mit H gefüllten Röhre vorher zur Erhöhung des Druckes auf 300° erhitzt und taucht das untere Ende nun in flüssigen H, so gelingt es auch, H zu verflüssigen, während beim Helium unter gleichen Bedingungen keine Änderung des Aggregatzustandes bemerkt werden konnte. Taucht man ein ∩-förmiges Rohr, welches in dem einen Schenkel flüssigen N enthält, mit dem anderen Schenkel in flüssigen H, so wird der darin befindliche gasförmige N

[1]) Chem. News 84, 281—282 und 293—295; Lond. R. Soc. Proc. 68, 44.

kondensiert; die hierbei entstehende Druckverminderung veranlaßt den flüssigen N im anderen Schenkel zum Sieden und bewirkt nach kurzer Zeit eine derartige Temperaturerniedrigung, daß ein Gefrieren eintritt. Ein oben in der Mitte des ∩-förmigen Rohres angebrachter Hahn dient dazu, die vor Beginn des Versuches gebildeten N-Dämpfe abzuleiten. Auf gleiche Weise können viele andere Gase zum Erstarren gebracht werden. Zur Darst. von festem H füllt man ein schmales Dewarsches Gefäß mit flüssigem H, setzt dieses in ein weiteres, mit flüssiger Luft gefülltes und evakuiert ersteres; bei einem Druck von 50 mm gefriert der H plötzlich zu einer schaumähnlichen Masse. Auch in einem geschlossenen Gefäß gelingt es, H zum Gefrieren zu bringen; man verwendet dazu die zugeschmolzene Glasröhre mit der pipettenartigen Erweiterung am oberen Ende, wie sie vorher zur Verflüssigung von Gasen benutzt wurde, füllt sie mit trockenem H und kühlt den unteren Teil durch Eintauchen in flüssigen H ab, welcher sich in einem zum Evakuieren eingerichteten Dewarschen Gefäß befindet. Beim Auspumpen sammelt sich in dem verschlossenen Rohr bald flüssiger H an, dann verwandelt sich der als Kühlfl. benutzte H in eine feste, schaumähnliche Masse, und endlich gefriert auch der H der Röhre zu durchsichtigem Eis mit schaumähnlicher Oberfläche. Die größte D. des flüssigen H betrug 0,086, während sie beim Sdp. 0,07 beträgt. Der feste H schm., sobald der Druck des gesättigten Dampfes 55 mm erreicht. Der Smp. des festen H liegt bei 16 bis 17° absoluter Temperatur, das ist etwa halb so hoch wie seine kritische Temperatur von 30 bis 32° absolut; ebenso liegt auch der Smp. des N halb so hoch wie seine kritische Temperatur. Fester H hat keinen metallischen Charakter, und man muß daher den H zu den Nichtmetallen zählen. Durch einen mit einer Abbildung erläuterten Versuch wird gezeigt, wie der elektrische Leitwiderstand der Metalle mit zunehmender Kälte ebenfalls abnimmt. Flüssiger H kann auch zur Erzeugung eines hohen Vakuums benutzt werden, welches durch Übergang der elektrischen Strahlung in Phosphorescenz sichtbar gemacht werden kann. Durch einen Versuch ist veranschaulicht, wie hohe Kältegrade zur Trennung komplizierter Gasgemische benutzt werden können. Durch eine dreimal hintereinander U-förmig gebogene Glasröhre wird Leuchtgas geleitet. Man kühlt die erste U-Windung mit fester CO_2, die zweite mit flüssiger Luft, die dritte mit flüssigem H ab, dadurch werden nacheinander anfangs alle Kohlenwasserstoffe, dann Äthylen und schließlich alle anderen Gase mit Ausnahme des freien H selbst verflüssigt und zurückgehalten. Entzündet man nun das Gas an vier in der Röhre vorhandenen kleinen Öffnungen, welche sich vor der ersten und direkt nach jeder einzelnen U-Windung befinden, so sieht man, wie die Leuchtkraft der Flammen nacheinander abnimmt. Aus den den Mineralquellen von Bath entströmenden Gasen ließ sich durch Abkühlung mittels flüssigen H reines Helium gewinnen. Die DD. von H, N und O betragen bei ihrem Smp. 0,086, 1,1 und 1,27. Die Atomvolumina betragen beim

	absol. Nullp.	Smp.
H	10,3	11,7
N	12,8	13,1
O	10,2	12,6

Tl.

James Dewar. Der absolute Nullpunkt und dahin gehörige Probleme: I. Physikalische Eigenschaften von flüssigem und festem Wasserstoff; II. Trennung von freiem Wasserstoff und anderen Gasen von Luft; III. Messungen mit elektrischen Widerstandsthermometern beim Siedepunkt des Wasserstoffs; IV. Versuche über die Verflüssigung von Helium beim Schmelzpunkt des Wasserstoffs; V. Pyroelektrizität, Phosphorescenz usw.[1]). — Das Heliumthermometer gibt für den Sdp. des H 20,5° und für seinen Smp. 16° absolut in ziemlicher Übereinstimmung mit dem Werte 16,7° eines H-Thermometers. Die niedrigste, durch Gasthermometer angezeigte Temperatur war 14,5°, wird aber bei besserer Isolierung bis auf 13° absolut zu messen sein. Die latente Verdampfungswärme des H beim Sdp. beträgt etwa 200, die latente Schmelzwärme des festen H etwa 16 Einheiten. Die mittlere spez. Wärme des flüssigen H zwischen Smp. und Sdp. beträgt etwa 6; H hat also die größte bekannte spez. Wärme und folgt dem Gesetz von Dulong und Petit. Die Oberflächenspannung des H beim Sdp. beträgt etwa $^1/_5$ derjenigen von flüssiger Luft unter gleichen Bedingungen und $^1/_{35}$ derjenigen von W. bei gewöhnlicher Temperatur. Der Brechungsexponent des flüssigen H beträgt 1,12 (Theorie 1,11). Neon, Xenon und Krypton können durch fraktionierte Verflüssigung oder durch fraktionierte Verdampfung bei der Temperatur des Sdp. des N isoliert werden, vgl. Dewar und Liveing[2]). Eine Untersuchung von 15 Widerstandsthermometern bis zum Sdp. des flüssigen H ergab, daß diese bei so niedrigen Temperaturen zu genauen Bestimmungen nicht geeignet sind; die besten Resultate gaben davon die Goldthermometer, nur 3,5° zu hoch, es folgen Pt- und Ag-, während Cu- und Fe-Thermometer um 26 und 32° zu hohe Temperaturen anzeigten, was auf die Widerstandsabnahme der genannten Metalle bei so niedrigen Temperaturen zurückzuführen ist. Die Versuche zur Verflüssigung des Heliums haben ergeben, daß seine kritische Temperatur sicher unter 9°, sein Sdp. wahrscheinlich bei 5° absolut liegt. Es wird möglich sein, Helium nach demselben Verfahren wie H zu verflüssigen, wenn man an Stelle der flüssigen Luft flüssigen H zur Kühlung verwendet. Zur Erreichung der Temperatur 1° absolut würde auch Helium nicht verwendbar sein, es wäre dazu ein Gas erforderlich, das noch viel schwerer zu verflüssigen wäre, als es Helium im Vergleich zu H ist. Zu bemerken ist endlich die große Zunahme der Phosphorescenz vieler Körper beim Abkühlen auf die Temperatur des flüssigen H, während gleichzeitig die photographische Wirkung abnimmt. Kristalle einiger Platincyanide und von Urannitrat werden danach für einige Zeit selbstleuchtend und entwickeln kräftige elektrische Wirkungen; Urannitrat mit der D. 2,8 sinkt deshalb in flüssiger Luft von der D. 1 nicht unter, sondern setzt sich am Rande des Gefäßes fest. *Tl.*

A. Winkelmann. Über die Diffusion von Wasserstoff durch Palladium[3]). — Eine einseitig geschlossene Palladiumröhre, zum Schutz gegen den Einfluß der Verbrennungsgase mit einer Messingröhre umgeben, wurde durch einen Bunsenbrenner erhitzt; die Menge des diffundierten H wurde aus der Höhe der Hg-Säule eines Barometers, welches

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **68**, 360—366; Chem. News **84**, 49—51. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. **68**, 389—398. — [3]) Ann. Phys. [4] **6**, 104—115.

mit dem offenen Ende der Pd-Röhre in Verb. stand, bestimmt. Die diffundierende H-Menge ist nicht dem jeweiligen Drucke proportional; die Menge wird mit abnehmendem Druck größer. Angenommen, daß reine Dissoziation des H eintritt, und daß die diffundierende Gasmenge dem Druck der dissoziierten Moll. proportional ist, so sind die Versuche genügend dargestellt. Es ist daher bei den hier in Betracht kommenden Temperaturen sehr wahrscheinlich, daß nur Atome, nicht aber Moll. H durch glühendes Pd hindurchtreten können. Die äußeren Werte der unter der ersten Annahme berechneten Konstanten liegen etwa um 9 Proz. auseinander, die unter der zweiten Annahme berechneten Zeiten weichen von den beobachteten um höchstens denselben Betrag, meistens um mehrere Proz. nach beiden Seiten ab. *Tl.*

Francis C. Phillips. Über die Bestimmung von Wasserstoff in Gasgemengen [1]). — Bei der Bestimmung von H in Gasgemengen durch Überleiten über Palladiumasbest können beim Erhitzen mit direkter Flamme leicht Kohlenwasserstoffe mit verbrennen. Der Vf. schlägt deshalb vor, als Heizquelle heißes W. zu verwenden. Man benutzt dabei am besten ein /⊔\-förmig gebogenes Glasrohr von 70 cm Länge und 3 mm Weite, welches den Palladiumasbest enthält und an der einen Seite mit einer Gasbürette, an der anderen mit einer Hempelpipette in Verbindung steht. Der mittlere Teil der Glasröhre befindet sich in einem 18 cm hohen und 12 cm weiten, versilberten Metallbecher mit W. Dieser wird durch drei Stützen in einem versilberten, senkrecht stehenden Messingmantel von 30 cm Höhe und 18 cm Weite gehalten. Das W. des Metallbechers wird durch einen untergestellten Brenner nahe seinem Sdp. erhalten, während man das Gas langsam durch das Glasrohr in die Pipette und wieder zurück zur Bürette leitet. Die Versilberung der Gefäße soll jede Beeinflussung der Messungen durch Wärmestrahlung verhindern. Der Palladiumasbest wird durch Befeuchten von Asbest mit Palladiumchlorürlsg. und nachträgliches Glühen bereitet, wobei darauf zu achten ist, daß das Pd sich durch die ganze Masse verteilt, weil Anhäufungen desselben beim Durchleiten des Gases leicht ins Glühen kommen und Verluste an Kohlenwasserstoffen bedingen können. *Tl.*

James Dewar. Die spezifischen Volumina von Sauerstoff- und Stickstoffdampf bei dem Siedepunkt des Sauerstoffs [2]). — Ein starkwandiger Glaskolben von etwa 300 ccm Inhalt wurde bei dem Sdp. des O unter Atmosphärendruck mit O gefüllt, der Hahn des Kolbens geschlossen und der Kolben bei gewöhnlicher Temperatur gewogen. Das Gewicht von 1 1 O-Dampf bei 90,5° absolut und 760 mm Druck ergab 4,428 g und sein spez. Vol. 225,82 ccm. Diese Zahlen sind um 2,46 Proz. größer und kleiner, als sie das Gay-Lussacsche Gesetz fordert. Vermindert man den Druck bei 90,5° absolut auf den 2,69. Teil, so vermindert sich auch die D. des O auf den 2,765. Teil. Vermindert man die Temperatur von 273° auf 90,5° absolut, d. h. auf den 3,017. Teil, so sinkt auch die D. des N auf den 3,088. Teil. *Tl.*

C. F. Boehringer u. Söhne in Waldhof b. Mannheim. Verfahren zur Aktivierung von elektrolytisch gewonnenem Sauerstoff. [D. R.-P.

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 23, 354—356. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 69, 360—366; Chem. News 85, 73—75.

Nr. 117129][1]). — In den Anodenraum werden neben der zu oxydierenden Substanz bei Ggw. einer O-Säure *Mn-Salze* eingeführt. Indem diese intermediär den elektrolytisch erzeugten O binden und ihn in Form von chemisch reaktionsfähigem abgeben, wirken sie als *O-Überträger*. *Gthr.*

Maximilian Rosenfeld. Vorlesungsversuche[2]). — 1. *Volumetrische Zus. der Luft.* Eine Glasglocke, welche oben mit einem Gummistopfen geschlossen ist, taucht mit ihrer offenen Unterseite in ein mit W. gefülltes Gefäß. Durch den Stopfen führt ein Glasstab, an dessen unterem Ende sich ein kleines, aus Drahtnetz geformtes Körbchen befindet. Dieses wird mit Fe-Pulver gefüllt, über einem Brenner stark erhitzt und in die Glocke eingeführt. Durch Erschütterung des Körbchens fällt Fe heraus und verbrennt unter Bildung von Feuergarben, während sich das eingeschlossene Luftvol. der Glocke fast genau um $^1/_5$ vermindert. Zu Anfang des Versuches streut man das Fe-Pulver nur vorsichtig aus, später dann reichlicher, und zwar so lange, als noch Lichterscheinung wahrgenommen wird. Die Niveauhöhen werden jetzt durch Eingießen von W. ausgeglichen. Beim Wiedereinführen von neu erhitztem Fe-Pulver tritt keine Lichterscheinung mehr ein, und das Gasvol. bleibt konstant. 2. *Synthese des Kalium- und Natriumbromids.* Zur feinen Verteilung des Metalles verreibt man 1 g K mit 10 g NaCl oder KBr, oder 1 g Na mit 10 g NaCl vorsichtig im Porzellanmörser, wobei man dafür Sorge trägt, daß die Metalle von den Salzen möglichst bedeckt werden, und bringt das erhaltene graue Pulver in einen Kolben, der mit gasförmigem Br angefüllt ist. Beim Schütteln des Kolbens erfolgt die Vereinigung der Elemente unter Feuererscheinung ohne Heftigkeit, und man erhält ein ganz weißes Pulver. Streut man gepulvertes Na auf Asbestpapier, welches mit Br getränkt ist, so erfolgt die Vereinigung unter lebhafter Feuererscheinung. 3. *Synthese des Kochsalzes.* Streut man Na-Pulver in einen mit trockenem Cl oder HCl gefüllten Cylinder, so erfolgt die Bildung von NaCl unter prachtvollem Funkensprühen. *Tl.*

C. T. R. Wilson. Über die Ionisation der atmosphärischen Luft[3]). — Etwa gleichzeitig mit Geitel hat der Vf. gezeigt, daß ein geladener Körper in staubfreier Luft allmählich entladen wird, ohne daß dies durch die isolierenden Stützen des Körpers erfolgt. Die Entladung erfolgt im Dunkeln wie im Hellen gleich schnell; sie ist für positive wie für negative Ladungen und für 120 wie für 210 Volt gleich groß und in Luft annähernd proportional dem Druck derselben. Aus der Gleichheit der Entladung für große wie für kleine Spannungen folgt, daß auch bei letzteren alle Ionen, die pro Zeiteinheit in der Luft gebildet werden, an der Entladung beteiligt sein müssen. Die Ionen sind gleichsam gesättigt. Aus dem Spannungsabfall pro Stunde, der Kapazität des geladenen Stoffes und der Thomsonschen Zahl $6,5 \cdot 10^{-10}$ elektrische Einheiten für die Ladung jedes Ions berechnet sich die Zahl der pro Sekunde in 1 ccm Luft entstehenden Ionen auf ungefähr 20. Bei geringen Drucken wird auch die Entladung in Luft sehr gering. Das Verhältnis zwischen Potentialabfall pro Stunde und Gasdruck schwankte bei 43 bis 743 mm

---

[1]) Patentbl. 22, 288. — [2]) Chemikerzeit. 25, 421—422. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. 68, 151—161.

nur zwischen 0,0038 und 0,0058; die Luft war nicht trocken. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Bildung von Ionen in der Luft eine Eigenschaft der Luft selbst ist und nicht durch irgend welche kosmischen Strahlen bedingt wird. Die verwendeten Apparate sind beschrieben und durch Zeichnungen erläutert. *Tl.*

C. Breuer in Friedenau - Berlin. Verfahren und Vorrichtung zur Ableitung schädlicher Beimengungen der atmosphärischen Luft aus Innenräumen. [D. R.-P. Nr. 120513][1]). — In den Wänden der Räume werden Membranen aus Kautschuk oder ähnlichem Material eingeschaltet, welche die Eigenschaft besitzen, CO_2, H_2S, NH_3, Ausdünstungen des menschlichen Körpers usw. in sich aufzunehmen und an der der Außenluft zugekehrten Seite an diese abzugeben. *Gthr.*

Auguste Gérardin. Reinigung der Luft durch den Erdboden[2]). — Zur Reinigung der Luft von riechenden Beimengungen empfiehlt der Vf. das Durchleiten derselben durch Erde, da man sie weder durch $CaCl_2$, noch durch H_2SO_4 filtrieren oder trocknen kann, ohne zugleich einen Teil der in ihr enthaltenen organischen Dämpfe zurückzuhalten; $CaCl_2$ gibt diese beim Schmelzen, H_2SO_4 bei der Einw. auf Mineralphosphate wieder ab. Der Vf. kommt zu folgenden Resultaten: 1. Die Erde ist durchdringlich für Luft, die Durchdringlichkeit ist unabhängig von der Zus. der Erde. 2. Der dem Durchgange der Luft entgegentretende Widerstand ist proportional der filtrierenden Schicht und der Wassermenge, welche die Erde befeuchtet. Zur Abkürzung bezeichnet Vf. mit *1 Ozometergrad* das Gew. Oxalsäure in Milligramm, welches auf eine schwefelsaure Lsg. von Permanganat die gleiche Einw. ausübt wie die organischen Bestandteile von 1 g nicht getrockneter und nicht filtrierter Luft. Pariser Straßenluft zeigt 4, die Luft von Schulen mehr, die Luft der Erde 2,5 bis 3 Ozometergrade. *Tl.*

J. Tissot und Hallion. Die physikalischen und chemischen Erscheinungen der Atmung in verschiedenen Höhen während eines Ballonaufstieges[3]). — Die Versuche führen zu folgenden Ergebnissen: Die in der Minute in die Lungen eintretende absolute Luftmenge vermindert sich mit der Höhe. Das Verhältnis des absorbierten O und der ausgeatmeten CO_2 steigt in dem Maße, als man sich erhebt, so daß das Blut in der Minute annähernd die gleiche absolute Menge O aufnimmt. *Tl.*

Conrad Mix. Das Gegenstromverfahren zur gewerbsmäßigen Verflüssigung (und Erstarrung) von Luft und anderen Gasen und zur Trennung von Gasgemischen[4]). — Das Lindesche Verfahren hat zwei Mängel, erstens ist die Anwendung eines großen Druckes — bis 200 atm. — erforderlich, zweitens beschränkt sich die Gastrennung einzig auf die Gewinnung von O aus Luft. Von beiden Mängeln ist die Erfindung des Vfs. frei, welche 1893, nach Ansicht des Vfs. ganz unbegründeterweise, von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt durchaus abfällig beurteilt worden ist. Da bis 1898 selbst der Vf. nach dem eigenen Verfahren nur negative Resultate erzielt hat, erübrigt sich die umfangreiche Beschreibung. *Tl.*

---

[1]) Patentbl. 22, 893. — [2]) Compt. rend. 132, 157—159. — [3]) Daselbst 133, 949—951. — [4]) Chemikerzeit. 25, 113—115.

Otto Ruff. Flüssige Luft als Hilfsmittel bei chemischen Arbeiten[1]). — Vf. beschreibt ausführlich die Bereitung von flüssiger Luft und die hierzu nötigen Apparate, sowie die Gefäße, die zur Aufbewahrung von flüssiger Luft dienen, und die Thermometer, die zum Messen besonders niedriger Temperaturen benutzt werden. Vf. führt ferner eine Anzahl von Versuchen an, durch welche die Wirkung der flüssigen Luft als Kühlmittel illustriert wird. Ein Versuch, durch den die Frage nach der Existenz des freien NH_4-Radikals möglicherweise sich entscheiden ließ, wurde vom Vf. in der Weise ausgeführt, daß eine gesättigte Ammoniak-Jodkaliumlsg. bei — 70° mit einem elektrischen Strom behandelt wurde. Hierbei resultierte jedoch Jodstickstoff am positiven Pole und etwas H am negativen Pole. *Tr.*

F. Haber. Über die Autoxydation und ihren Zusammenhang mit der Theorie der Ionen und der galvanischen Elemente[2]). — Als „nasse Autoxydation" bezeichnet Vf. den Vorgang: $M + O_2 + 2\,H_2O_2 = M(OH)_2 + H_2O_2 + O_2$. Wenn sich diese Rk. in einem Primärelement abspielt, gilt für die Anode: $M \longrightarrow M^{\cdot\cdot}$ und für die Kathode: $2\,H^{\cdot} + O_2 \longrightarrow H_2O_2$. Die freie Energie der Rk. setzt sich also zusammen aus dem Potential des Metalles gegen seine Ionen und aus dem Potential des H_2O_2 bei Ggw. von elementarem O_2. Letzteres, das Reduktionspotential des H_2O_2, liegt bei etwa — 0,8 Volt, wenn $H_2 \,|\, H^{\cdot} = 0$ gesetzt wird. Es läßt sich leicht zeigen, daß das bisher noch nicht realisierte Oxydationspotential des H_2O_2, das dem Vorgange $2\,OH' \longrightarrow H_2O_2$ entspricht, um ebensoviel über dem Sauerstoffpotential liegen muß, wie das Reduktionspotential darunter, also bei etwa — 1,4 Volt. Bei trockenen Oxydationsprozessen lagert sich der O_2 als Mol. an den oxydablen Körper an, bei typischen nassen hingegen an 2 H-Ionen, die ihre Ladung abgeben, während zwei positive Ladungen von dem oxydabeln Stoff aufgenommen werden. *A.*

C. Engler und Lothar Wöhler. Pseudokatalytische Sauerstoffübertragung[3]). — Wenn Sauerstoffübertragung in der Weise vor sich geht, daß der Autoxydator den aufgenommenen O ganz an den Acceptor abgibt und sich wieder regeneriert, so bezeichnen Vff. den Vorgang als pseudokatalytisch. In dieser Weise wirken vornehmlich drei Arten von Überträgern: 1. Edelmetalle und Halbedelmetalle bzw. ihre Oxyde; 2. Oxyde und Salze von Elementen mit leicht wechselnder Valenz; 3. tierische und pflanzliche Oxydationsfermente. Die Wirksamkeit des Pt-Mohrs beruht auf seiner Aufnahmefähigkeit für O, und zwar führen Vff. eine große Reihe von Beobachtungen an, die die chemische Natur der Sauerstoffbindung außer Frage stellen. Dem aktiven Pt-Mohr sehr ähnlich verhält sich *Platinoxydulhydrat*, doch ist ersterer viel wirksamer. Vff. nehmen daher an, daß bei der Katalyse eine noch lebhafter oxydierende Pt-Verb., etwa ein Peroxydhydrat, als Zwischenprod. entsteht, womit manche Erscheinungen im Einklang stehen. *A.*

W. Manchot und J. Herzog. Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus bei der Oxydation mit gasförmigem Sauerstoff[4]). — Vff. untersuchten die Oxydation gelöster Substanzen beim Schütteln der Lsg.

---

[1]) Ber. deutsch. pharm. Ges. **11**, 277—288. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. **7**, 441—447; Berichtigung S. 466; vgl. auch JB. f. 1900, S. 190. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **29**, 1—21. — [4]) Daselbst **27**, 397—419.

mit einem abgeschlossenen Vol. Sauerstoff. Der Fortschritt der Rk. wurde durch Messung des absorbierten Sauerstoffvol. in einer besonders konstruierten Gasbürette bestimmt. Die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Kobaltcyanür und O_2 ergab eine Konstante für die Gleichung monomol. Rkk., so daß, da der CO_2-Druck konstant gehalten war, die Rk. in Wirklichkeit bimol. verläuft. Die Vff. meinen, daß die gemessene Rk. die Geschwindigkeit der W.-Zers. durch $Co(CN)_2$ ist, für den Fall, daß H_2 durch O_2 fortgesetzt in Form von H_2O_2 entfernt wird. Die zweite untersuchte Rk. war die Oxydation von *Ferrosulfat* bei Ggw. von Alkalisalzen organischer Säuren (Oxalaten, Tartraten, Citraten). Die Verhältnisse sind hier komplizierter, weil bei der Oxydation der Ferroverbb. O_2 aktiviert wird. Durch Anwendung eines Acceptors, arseniger Säure, wurden jedoch auch hier befriedigende Konstanten für die Gleichung monomol. Rkk. erhalten. Dabei bleibt der Reaktionsmechanismus noch zweifelhaft. *A.*

W. Manchot. Über Sauerstoffaktivierung durch Eisenoxydul[1]). — Ferrolsgg. absorbieren, wie Vf. gefunden hatte, mehr O_2, als dem Übergang in Ferrisalz entspricht. Wendet man sehr viel arsenige Säure als Acceptor an, so tritt in alkalischer Lsg. die rotbraune Farbe von $Fe(OH)_3$ erst auf, wenn fast das Doppelte der berechneten O_2-Menge verbraucht ist. Durch zahlreiche quantitative Versuche wurde bestätigt, daß das Verhältnis des aktivierten zu dem für die Bildung von Eisenoxyd verbrauchten Sauerstoff 1 : 1 ist. Da H_2O_2 nicht nachzuweisen ist, so hält Vf. die primäre Bildung eines Superoxyds FeO_2 für sehr wahrscheinlich. Die Fähigkeit des Fe, Sauerstoff zu aktivieren, hat vermutlich große physiologische Bedeutung. *A.*

Alexandre de Hemptinne. Über die Bildung von Ozon durch elektrische Effluvien[2]). — Vf. hat seine früheren Untersuchungen[3]) fortgesetzt. Die Versuche, die günstigsten Bedingungen für die Ozongewinnung aufzufinden, führten zu folgenden Resultaten: Der Abstand der Ozonisatorwände ist von großem Einfluß auf die Ausbeute, dieselbe erreicht ein Maximum bei einer bestimmten Entfernung der Wände voneinander. Ebenso ist die angewendete Luftmenge von Einfluß, doch wächst die Ausbeute nicht im gleichen Verhältnis mit ihr. Der Luftdruck hat keinen Einfluß. Bei einer bestimmten Ausdehnung der leuchtenden Strecke wird wieder ein Maximum an Ozonausbeute erzielt, welches sich ändert mit dem Abstand der Wände, der Luftgeschwindigkeit und der Intensität des elektrischen Stromes. Die Erhöhung der Ausbeute durch Verwendung von O statt Luft ist so gering, daß ein Luftersatz durch O praktisch nicht zu empfehlen ist. Die zur Erreichung möglichst hoher Ausbeute einzuhaltenden Bedingungen sind jedesmal experimentell zu ermitteln. *Tl.*

A. Chassy. Über die Bildung von Ozon[4]). — Läßt man auf O das elektrische Effluvium einwirken, so nimmt die gebildete Ozonmenge mit der Zeit zu. Der Vf. hat zunächst festgestellt, daß das Gesetz des Anwachsens des Ozongehalts unabhängig von der Stromintensität Geltung hat. Ein schwacher Strom liefert dasselbe Resultat wie ein starker,

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 27, 420—431. — [2]) Belg. Acad. Bull. 1901, S. 612—621. — [3]) Daselbst 1897, S. 269. — [4]) Compt. rend. 133, 789—791.

vorausgesetzt, daß er lange genug einwirkt, und daß das Gas langsam genug durchströmt. Als Zeiteinheit die Durchgangsdauer angenommen, welche erforderlich ist, um 0,5 Proz. O in Ozon zu verwandeln, so erhält man bei 20° folgende Tabelle:

Dauer	Ozonmenge	Dauer	Ozonmenge	Dauer	Ozonmenge	Dauer	Ozonmenge
1	5	5	19,2	10	31,5	36	54
2	9,1	6	22,2	12	34,5	60	64,5
3	12,7	7	25	14	37,4	90	70,5
4	16,1	8	27,2	20	44	120	73

Danach strebt die gebildete Ozonmenge nach einem Grenzzustande, der nur von der Zeit, nicht von der Stromintensität abhängig ist. Nach obiger Tabelle kann man die Kosten berechnen, die zur Erreichung eines bestimmten Ozongehalts im O erforderlich sind; z. B. sind die Kosten zur Herstellung eines O mit 70 Proz. Ozon 90 mal so groß als die zur Herstellung der gleichen Menge mit nur 5 Proz. Ozon. Es ist daher vorteilhaft, den Ozongehalt nicht zu stark zu vergrößern und für gute Zirkulation der Gase zu sorgen. *Tl.*

A. Ladenburg. Über Ozonbildung[1]). — Um die besten Bedingungen für die *Ozonbildung auf elektrischem Wege*, durch dunkle Entladung, festzustellen, bediente sich der Vf. einer Akkumulatorenbatterie von 30 (bzw. 20) Elementen, deren Ampèrezahl durch Widerstände beliebig verändert werden konnte. Der Induktionsstrom wurde durch einen Siemensunterbrecher, welcher bei 60 Volt 2100 Umdrehungen und 42000 Unterbrechungen pro Minute vollführte, und einem Ruhmkorff von etwa 20 cm Durchmesser der Induktionsspirale hervorgerufen. Die Ozonisierung geschah in einer Berthelotschen Röhre, die durch Brunnenwasser gekühlt wurde. Der O-Strom passierte möglichst gleichmäßig eine Glaskugel, welche dann geschlossen und deren Ozongehalt durch Titration mit KJ-Lsg. bestimmt wurde. Bei gegebener Spannung liegt das Optimum der Ozonausbeute bei einer bestimmten Intensität des Stromes, von wo aus es nach beiden Seiten herabgeht:

I. Angewendet 30 Elemente; Temperatur 17°; Zeitdauer 30 Min.:

Ampèrezahl	1	1,3—1,4	1,7—1,8	1,8	1,9	**2,2**	3,0	3,0	3,5
Ozongehalt	5,28	6,11	6,77	6,94	6,95	**7,56**	6,23	6,12	5,23

II. Angewendet 30 Elemente; Temperatur 17 bis 20°; Zeitdauer 30 Min.:

Ampèrezahl	1,2	1,8	**2,2**	2,5
Ozongehalt	8,11	8,33	**10,29**	10,00

III. Angewendet 20 Elemente; Temperatur 19°:

Ampèrezahl	1,2	**1,8**	2,0	2,5
Ozongehalt	8,02	**8,33**	8,15	7,89

IV. Angewendet 30 Elemente; 2,2 Amp.:

Temperatur	30°	25°	20°	17°	16,5°	15°	10° (?)	1°	**0°**
Ozongehalt	4,55	6,54	6,41	7,56	7,69	7,82	8,53	10,49	**10,79**

Tl.

[1]) Ber. 34, 3849—3851; vgl. auch JB. f. 1900, S. 193.

Naamlooze Vennootschap Industrieele Maatschappy „Ozon“ im Haag. Verfahren zur Erzeugung von Ozon. [D. R.-P. Nr. 120111][1]). — Das Verfahren zur *Ozonerzeugung aus Luft* oder O mittels scheinloser Glimmentladung besteht in der Anwendung eines Stromes von niedriger Spannung in der Primären des zur Ladung benutzten Transformators derart, daß dieser 0,7 bis 0,95 Watt pro 929 qcm Elektrode hat und ein Sekundärstrom von 3000 bis 5000 Volt pro $^1/_2$ Kilowatt vorhanden ist. *Gthr.*

A. Ladenburg. Eine neue Methode zur Molekulargewichtsbestimmung des Ozons[2]). — Nachdem es sich gezeigt hatte, daß Gemische von O und Ozon in Glasgasometern und in durch Hähne abgeschlossenen Glaskugeln, ohne ihre Zus. zu ändern, aufgefangen und aufbewahrt werden können, hat Vf. Versuche ausgeführt, welche es ermöglichten, das *Molekulargew. des Ozons* durch direkte Wägung eines solchen Gemisches in derselben Glaskugel zu bestimmen. Um Korrekturen zu vermeiden, geschahen die Versuche in einem Raume mit nahezu konstanter Temperatur und zuzeiten fast gleichen Atmosphärendrucks, die Wägungen mit einer 0,1 mg sicher anzeigenden Wage. Das in dem Gemisch vorhandene Ozon wurde dem Vol. nach durch Absorption mittels Terpentinöl ermittelt. Glaskugeln, deren gut schließende Hähne absolutes Vakuum sicher hielten, wurden mit trockenem O gefüllt und gewogen. Das Füllen und Wägen der Kugeln geschah so oft, bis die Wägungen höchstens um 0,1 mg differierten. Dann wurden die Kugeln mit einem in der Berthelotschen Röhre hergestellten Ozongemisch von 4 bis 8 Proz. Ozongehalt gefüllt und wieder gewogen. Man füllt das freie Ende der Kugel mit Terpentinöl, taucht es in Terpentin und öffnet vorsichtig den Hahn. Hierbei ist Vorsicht erforderlich, weil in den Kugeln infolge der Zers. des Ozons meist ein geringer Überdruck herrscht. Nach erfolgter Absorption, die durch Schütteln beschleunigt werden kann, wird die Kugel äußerlich gereinigt und gewogen. Aus den so erhaltenen Zahlen kann das Molekulargew. des Ozons berechnet werden. Das Mittel von fünf Bestimmungen ergab 47,78. *Tl.*

M. Otto. Notiz über die Molekulargewichtsbestimmung des Ozons mittels der Wage[3]). — Die von Ladenburg (vgl. vorstehendes Referat) veröffentlichte Methode hat der Vf. bereits 1897[4]) angewendet; zur Absorption des Ozons verwendete der Vf. erst Terpentinöl, später eine angesäuerte Lsg. von KJ und fand die D. des Ozons zu 1,6584, d. h. $^1/_2$mal so groß als die des O. *Tl.*

A. Ladenburg und R. Quasig. Quantitative Bestimmung des Ozons[5]). — Das kürzlich von Ladenburg veröffentlichte Verfahren (vgl. die vorstehenden Referate) zur Bestimmung von Ozon in einem O-Ozongemisch durch Absorption des ersteren mittels Terpentinöl ist nur unter bestimmten Kautelen anwendbar und daher für die Technik meist nicht zu benutzen. Von den zu diesem Zweck vorgeschlagenen Titriermethoden ist die mittels KJ die beste. Sie gibt sehr gute Resultate, welche mit den nach

[1]) Patentbl. 22, 748. — [2]) Ber. 34, 631—635; vgl. daselbst 31, 2508 u. 2830; JB. f. 1898, S. 353. — [3]) Ber. 34, 1118—1119. — [4]) Compt. rend. 125, 78; vgl. JB. f. 1897, S. 460. — [5]) Ber. 34, 1184—1188.

dem Terpentinölverfahren erhaltenen übereinstimmen, wenn man, im Gegensatz zu Brunck[1]), das Gas in die neutrale KJ-Lsg. einleitet und erst kurz vor der Titration mit $Na_2S_2O_3$ die berechnete Menge H_2SO_4 zufügt. Glaskugeln von $^1/_2$ l Inhalt, die mit zwei absolut schließenden Hähnen versehen waren, wurden erst mit trockenem O, dann mit dem O-Ozongemisch gewogen. Die Differenz mit 3 multipliziert, gibt, vorausgesetzt, daß Temperatur und Druck konstant geblieben sind, die Menge des vorhandenen Ozons an. Die Kugeln wurden dann luftdicht mit zwei ganz aus Glas bestehenden Waschflaschen verbunden, von welchen die erste 1 g, die zweite weniger KJ in wäss. Lsg. enthielt, das freie Ende der Kugeln in W. getaucht und mit einer Wasserluftpumpe das Ozon durch W. verdrängt und in die Waschflaschen gesaugt, und zwar so langsam, daß vollständige Absorption stattfindet. Man säuert mit verd. H_2SO_4 an und titriert mit Thiosulfat. Beim Einleiten von Ozon in saure KJ-Lsg. unter Verwendung der gleichen Reagenzienmengen findet man etwa 50 Proz. zu hohe Werte, und es treten starke Nachblauungen auf. Die Annahme, daß man es hier mit einer Katalyse zu tun hat, indem das Ozon die Zersetzungsgeschwindigkeit des HJ durch O erhöht, ist ebensowenig einwandfrei wie die Erklärung der Rk. durch die Gleichung: $4\,O_3 + 10\,HJ + H_2O = 5\,J_2 + H_2O_2 + 5\,H_2O + 3\,O_2$, welche den beobachteten Vorgängen fast quantitativ zu entsprechen scheint. *Tl.*

A. Ladenburg. Über die Dichtigkeit des Ozons[2]). — Die Arbeit Ottos war dem Vf. bekannt, enthält aber nichts Beweiskräftiges über die D. des Ozons (vgl. vorstehendes Referat). Dagegen finden sich in der weniger bekannten Dissertation Ottos Bemerkungen, welche zu einer Dichtebestimmung hätten führen können, wenn sie verwirklicht wären. Dies ist nicht geschehen, und Otto scheint nicht einmal Wert gerade auf diese Bemerkungen gelegt zu haben, sonst hätte er sie sicher in den Compt. rend. veröffentlicht. Vf. weist die beanspruchte Priorität Ottos als gänzlich unbegründet energisch zurück. *Tl.*

E. Warburg. Über spontane Desozonisierung[3]). — Die Geschwindigkeit der spontanen Desozonisierung wird in dem früher[4]) beschriebenen Differentialozonometer gemessen mit der Abänderung, daß an Stelle der früheren, Pt enthaltenden Gefäße jetzt gläserne Ozonisierungsgefäße nach Kolbe benutzt werden. Bei einem App., in welchem die Ozonisierung bei 17° mit abnormer Geschwindigkeit abnahm, also katalytische Einflüsse eine maßgebende Rolle spielten, war der Verlauf den Erwartungen gemäß monomol. Bei Abwesenheit äußerer Desozonisierungsursachen zeigte dagegen die Rk. bimol. Verlauf. Die Versuchstemperaturen waren 100 und 127°. Bei Zimmertemperatur ließ sich wegen der Langsamkeit der Rk. der bimol. Verlauf nur schätzen. Der Temperaturkoëffizient für 10° betrug 2,47, hatte also den normalen Wert. Eine Zerfalltemperatur im früheren Sinne gibt es hiernach nicht; als eine Temperatur, bei der die Ozonisierung von 0,1 auf 0,001 in 5 Min. zurückgeht, wird 172° berechnet. Feuchtes Ozon ist bei 100° nicht stabiler als getrocknetes. *Ba.*

---

[1]) Ber. **33**, 1832, 2999; vgl. JB. f. 1900, S. 192, 193. — [2]) Ber. **34**, 1834. — [3]) Berl. Akad. Ber. 1901, S. 1126—1139. — [4]) Daselbst 1900, S. 1; JB. f. 1900, S. 192.

Wasser. Wasserstoffsuperoxyd.

J. H. Vincent. Die Dichtigkeit und der kubische Ausdehnungskoëffizient des Eises[1]). — Die Methode bestand in dem Wägen einer Wassermenge in Quecksilber; das W. wurde sowohl flüssig bei 0° als fest bei verschiedenen Temperaturen unter 0° gewogen. Das Mittel von 4 Bestimmungen ergab für die D. des Eises bei 0° 0,9160 und für seinen Ausdehnungskoëffizienten pro 1° 0,000152. *Tl.*

Paul Rohland. Über die molekularen und Ionenreaktionen des Wassers[2]). — Vf. bespricht die bekannte Beteiligung der Ionen des W. bei der hydrolytischen Spaltung, ohne neues Material anzuführen. *Tl.*

P. P. Déhérain und Demoussy. Über das Keimen in destilliertem Wasser[3]). — Böhm schreibt das Absterben junger Keimpflänzchen in destilliertem W. seinem Mangel an Kalk zu. Nach Versuchen der Vff. ist dies unzutreffend, sondern es sind vielmehr minimale Mengen Cu, welche, aus den Destilliergefäßen stammend, das Absterben bewirken. Ein solches, nochmals in Glasgefäßen destilliertes W. erwies sich als unschädlich für die Keimlinge. Die schädlichen Cu-Mengen betragen im Liter höchstens 0,1 bis 0,2 mg. Wurden metallisches Pb, Ag und Cu einige Tage in unschädliches W. getaucht, so zeigte nur das mit Cu in Berührung gewesene giftige Wirkung. Schlußfolgerungen: 1. Keimende Samen bilden Wurzeln und entwickeln sich auch in vollkommen kalkfreiem W. 2. Die Wurzelbildung hört auf, wenn das W. auch nur unwägbare Spuren von Cu enthält. 3. Pilze, Algen und Samen sind weit empfindlichere Reagenzien auf Cu als die im Laboratorium gebräuchlichen. *Tl.*

T. L. Phipson. Einwirkung von Sonnenlicht auf natürliche Wässer[4]). — Vf. verhindert das Auftreten grüner, aus der Luft stammender *Algen* im *Wasser* bei Sonnenlicht durch Aufkochen des W. und Verschließen des Wasserbehälters mit einem Wattestopfen. Wird zu natürlichem W. von großer Reinheit ein wenig Rohrzucker (1 g auf 300 g W.) hinzugefügt, so bilden sich nach einiger Zeit chlorophyllfreie, aus sehr kleinen, ovalen Zellen bestehende weiße Flocken und Zoogloën. Diese Keime stammen nicht aus dem Zucker und sind aus der Luft in das W. gelangt. *Gthr.*

William Ackroyd. Über die umgekehrte Beziehung von Chlor zum Regen[5]). — Man hat gefunden, daß die ersten Wassermengen eines Regenschauers mehr feste Substanzen enthalten als die später gesammelten, woraus hervorgeht, daß eine umgekehrte Beziehung zwischen den gelösten Substanzen und der Regenmenge stattfindet. Der Vf. hat innerhalb eines Jahres täglich Chlorbestimmungen im Regenwasser vorgenommen und gefunden, daß ein Minimum in der Regenmasse stets einem Maximum des Chlorgehalts entsprach und umgekehrt. Er gibt ein Diagramm wieder, das die Ergebnisse für Halifax vom 12. November 1900 bis zum 7. März 1901 veranschaulicht. *Tl.*

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **69**, 422—424. — [2]) Chemikerzeit. **25**, 1006—1008. — [3]) Compt. rend. **132**, 523—527. — [4]) Chem. News **83**, 25. — [5]) Daselbst **84**, 176.

Praun. Einfacher Apparat zur Entnahme von Wasserproben aus größeren Tiefen[1]). — Ein Reagenzglas oder ein Kölbchen wird zur Spitze ausgezogen, diese auf etwa 2 cm umgebogen, das Rohr luftleer gemacht und zugeschmolzen. Das Rohr sitzt in einem Bleirohr, an dessen oberem Ende 4 Dreiecke ausgeschnitten werden, deren Zipfel man so aneinander drückt, daß sie eben noch die Spitze des Glasrohres durchlassen. Am unteren Ende des Rohres sitzt ein durchbohrter Korkstopfen zum Festhalten des Aufnahmegefäßes. Das Ganze hängt an einer Schnur, ein über diese gleitendes Stück Bleirohr kann die Spitze des Glasgefäßes abschlagen. *Tl.*

P.-Th. Muller. Nachweis der Änderung der Zusammensetzung von Mineral- und Quellwässern mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit[2]). — Es läßt sich sehr leicht nachweisen, ob eine Quelle konstante Zus. behält oder diese durch Einfluß von Trockenheit, Regen usw. ändert, wenn man die elektrische Leitfähigkeit des W. von Zeit zu Zeit bei konstanter Temperatur bestimmt. Auch die Zusammengehörigkeit zweier demselben Gebiete angehöriger Quellen kann auf diese Weise leicht und sicher erforscht werden. *Tl.*

L. W. Winkler. Bestimmung der in natürlichen Wässern gelösten Gase[3]). — Zur Bestimmung der in Mineralwässern enthaltenen *Gesamtkohlensäure* bringt der Vf. in einen Kolben von 250 ccm Inhalt, an den ein 5 bis 6 mm weites Rohr angeschmolzen ist, einige Pt-Schnitzel und 50 ccm verd. HCl, zieht auf die dünne Röhre des Kolbens ein Stück Gummischlauch, bringt die Fl. einige Minuten lebhaft zum Sieden und sperrt den Schlauch mit einem Quetschhahn ab. Nachdem man das offene Ende des Schlauches sorgfältig mit Löschpapier getrocknet hat, wird nach dem Erkalten das Gew. des Kolbens bestimmt. In das offene Ende des Schlauches wird eine dickwandige, 1 bis 2 mm weite, gebogene Glasröhre gesteckt und mit Hilfe dieser durch vorsichtiges Öffnen des Quetschhahnes je nach dem CO_2-Gehalt des W. 50 bis 150 ccm W. direkt der Quelle entnommen. Der Kolben wird wieder verschlossen, nochmals gewogen, die CO_2 durch Kochen ausgetrieben und über Hg aufgefangen. Dies geschieht unter Anbringung eines Kühlers, damit möglichst wenig W. mit überdestilliert. Nachdem im Meßrohr das Vol. des Gases und des W. abgelesen ist, wird die Menge der CO_2 durch Absorption mit Lauge bestimmt und für das überdestillierte W., welches als mit CO_2 gesättigt betrachtet wird, eine entsprechende Korrektion angebracht. Zur Bestimmung der gebundenen und halbgebundenen CO_2 werden 100 ccm Trinkw. in einer Porzellanschale mit 1 bis 2 Tropfen Methylorangelsg. (1:1000) versetzt und mit $^1/_{10}$ n-HCl titriert; 1 ccm $^1/_{10}$ n-HCl $=$ 2,22 ccm CO_2. Die Menge der freien CO_2 bestimmt man dadurch, daß man 100 ccm W. mit einigen Tropfen alkol. Phenolphtaleïnlsg. versetzt und so lange $^1/_{10}$ n-Na_2CO_3-Lsg. zugibt, bis bleibende rötliche Färbung auftritt; 1 ccm der $^1/_{10}$ n-Na_2CO_3-Lsg. entspricht 1,11 ccm CO_2. — Zur Bestimmung des in W. gelösten *Sauerstoffs* und *Stickstoffs* bringt man in einen Kolben von $^1/_2$ l Inhalt 10 g grobkörnigen, von

[1]) Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. **29**, I, 994—996; Ref. Chem. Centr. **72**, II, 706. — [2]) Compt. rend. **132**, 1046—1047. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. **40**, 523—533.

feinem Staube durch Sieben gereinigten Calcit, befeuchtet ihn mit wenig durch HCl angesäuertes W., gießt die Fl. nach kurzer Zeit ab und spült mit W. nach. Das zu untersuchende W. wird nun auf geeignete Weise längere Zeit durch den Kolben geleitet, in den Hals des ganz vollen Kolbens mit einer Pipette 20 ccm rauchende HCl schnell eingeführt und der Kolben mit einem durchbohrten Kautschukstopfen geschlossen, welcher eine gebogene Glasröhre enthält. Diese führt in eine 40 ccm lange und 1 cm weite Meßröhre, die mit $20^0/_0$iger Natronlauge gefüllt ist. Das in sehr kleinen Bläschen sich entwickelnde Gas reißt die in der Fl. gelösten Gase mit in die Meßröhre. Nach 15 bis 20 Min. ist der Versuch beendet. Das Meßrohr wird in destilliertes W. übertragen und abgelesen. Zur Umrechnung auf das Normal-Vol. dient eine Tabelle. Aus dem Gemisch von N und O, wird letzterer durch Absorption mit alkalischer Pyrogallollsg. bestimmt. Für ganz genaue Bestimmungen werden folgende Korrekturen angebracht: 10 g Calcit entsprechen 3,6 ccm Vol., 20 ccm rauchende HCl enthalten 0,192 ccm N und 0,083 ccm O. — Die Bestimmungen geben nur dann richtige Resultate, wenn das W. direkt in der zur Bestimmung dienenden Flasche aufgefangen und dafür Sorge getragen wird, daß das anfänglich in der Flasche vorhandene lufthaltige W. entfernt wird. Der Vf. gibt genaue Anweisung für die Probenahme des W. unter den besonderen Umständen. *Tl.*

William Ramsay und Ida Homfray. Kolorimetrische Methode zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs [1]). — Zur Beurteilung von Abwässern, Fluß- und Trinkwasser empfiehlt es sich, den in ihnen gelösten O zu bestimmen. Die Vff. schlagen dazu eine kolorimetrische Methode vor, nach welcher das zu untersuchende W. mit ammoniakalischer Cu_2Cl_2-Lsg. versetzt und die durch den gelösten O bewirkte Blaufärbung mit der Färbung verglichen wird, welche dieses Reagens durch mit Luft gesättigtes destilliertes W. erfährt. Die Ausführung dieser Bestimmung geschieht in einem besonders konstruierten App., welcher es gestattet, die W.-Proben in die Vergleichsröhren zu schaffen, ohne daß sie mit Luft in Berührung kommen; in diesen sind sie dann mit Paraffinöl überschichtet. Kalkreiche W. würden beim Zusatz von NH_3 eine Trübung erleiden; man versetzt sie deshalb vorher mit 2 bis 3 ccm einer konz. Lsg. von NH_4Cl. Bei gelb gefärbten W. setzt man zweckmäßig zu der Vergleichsfl. einige Tropfen einer alkalischen Lsg. von Paranitrophenol. — Die Vff. haben schließlich dem App. eine transportable Form gegeben, so daß man mit ihm die Untersuchungen an Ort und Stelle ausführen kann. *Tl.*

S. Rideal und C. G. Stewart. Bestimmung von gelöstem Sauerstoff in Wässern in Gegenwart von Nitriten und organischer Substanz [2]). — Von allen bisher bekannten Methoden zur Bestimmung des in W. gelösten O, welche besprochen werden, hat sich die von Winkler [3]) in der Praxis am besten bewährt. Nach eingehenden Versuchen schlagen die Vff. folgende abgeänderte Ausführungsweise vor. Eine Flasche mit Glasstopfen von etwa 300 ccm Inhalt wird mit dem zu untersuchenden

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 20, 1071—1075. — [2]) Analyst 26, 141—148. — [3]) Ber. 21, 2843; 22, 1764; JB. f. 1888, S. 2525; f. 1889, S. 154, 2322.

W. angefüllt; dann läßt man 1 ccm einer 33%igen $MnCl_2$-Lsg. mittels einer langen Pipette am Boden einlaufen, und weiter 3 ccm einer Lsg., welche 33 Proz. Soda und 10 Proz. KJ enthält. Man schließt jetzt mit dem Stopfen so, daß keine Luftblase mit eingeschlossen wird, mischt gut durch Schütteln, wobei das abgeschiedene Manganohydrat den vorhandenen freien O absorbiert, läßt absitzen, öffnet den Stopfen für einen Augenblick, um 3 ccm konz. HCl am Boden einlaufen zu lassen, schließt und schüttelt wieder, stellt die Flasche 5 Min. lang ins Dunkle und titriert das ausgeschiedene J mittels Natriumthiosulfat und Stärke. In Ggw. von Nitriten und von viel organischer Substanz versetzt man 50 ccm der Probe mit 1 ccm konz. H_2SO_4 und titriert mit $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$ auf schwach Rot nach 10 Min.; die verbrauchten ccm der $KMnO_4$-Lsg. werden auf den Flascheninhalt (300 ccm) umgerechnet, der gefundene Betrag an $KMnO_4$-Lsg. mit 1 ccm (wenn mehr als 10 ccm mit 2 ccm) konz. H_2SO_4 in die ursprüngliche Stopfenflasche gegeben, diese dann mit dem W. gefüllt, geschüttelt und 10 Min. stehen gelassen. Ein Überschuß von $KMnO_4$ wird durch Zusatz von 0,5 ccm einer 2%igen Lsg. von neutralem Kaliumoxalat zerstört und der gelöste O kann wie oben bestimmt werden, wobei aber diesmal zum Ausgleich der zugesetzten H_2SO_4 eine 50%ige Sodalsg. verwendet wird. Findet man in einer Probe nur sehr wenig O, so kann der in den Reagenzien gelöste O die Resultate zu hoch beeinflussen; als Korrektur dient dann folgende Formel: $x = \frac{1000\,a - Rn}{V - n}$, worin bedeutet: x = ccm O in 1 l der Probe wirklich vorhanden, a = ccm O in 1 l durch die Titration ermittelt, V = Vol. der Flasche, n = Vol. der Reagenzien und R = ccm O, welche 1 l W. bei der Versuchstemperatur aufnehmen kann. Diese Zahl kann entweder direkt bestimmt oder den Tabellen von Roscoe und Lunt[1]) entnommen werden. *Tl.*

L. W. Winkler. Bestimmung des Chlors in natürlichen Wässern[2]). — Die Mohrsche Chlorbestimmungsmethode, die darin besteht, daß zu einem mit K_2CrO_4-Lsg. versetzten W. so viel $AgNO_3$-Lsg. von bekanntem Gehalt gefügt wird, bis eine bleibende rötliche Färbung von entstehendem Silberchromat auftritt, gibt nur dann genaue Resultate, wenn der Cl-Gehalt im Liter wenigstens 25 mg beträgt. Ist derselbe geringer, so wird zu viel Cl gefunden, weil eine gewisse Menge $AgNO_3$ erforderlich ist, um so viel Silberchromat als Niederschlag zu bilden, daß die Fl. rötlich erscheint. Die Genauigkeit der Methode wird daher gesteigert, wenn man die zur Erreichung der Endrk. verbrauchte Menge $AgNO_3$ in Rechnung zieht. Der fragliche Korrektionswert hängt von der Menge des Cl, der des K_2CrO_4, sowie von der Konzentration der zum Titrieren benutzten $AgNO_3$-Lsg. ab, ist daher nur auf empirischem Wege zu ermitteln. Vf. titriert 100 ccm des zu untersuchenden W. mit einer $AgNO_3$-Lsg., welche 1 mg Cl in 1 ccm entspricht (entsprechend 4,795 g $AgNO_3$ im Liter) mit 1 ccm 1%iger K_2CrO_4-Lsg. als Indicator in einer Flasche aus geschliffenem Glase bis zur deutlich rötlichen Färbung. Zum Vergleich titriert man in einer gleichen Flasche 90 ccm desselben W. bis

[1]) Chem. Soc. J. 55, 532; JB. f. 1889, S. 2319. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 40, 596—600.

zur rötlichen Färbung, setzt den Rest von 10 ccm der Fl. zu, worauf die Färbung nach 1 bis 2 Min. verschwindet und die Fl. trübe gelb erscheint. Gegenüber dieser Vergleichsfl. muß die der eigentlichen Bestimmung einen gerade noch wahrnehmbaren bräunlich-rötlichen Farbenton zeigen, der auch nach 10 Min. nicht verschwinden darf. Wird der aus der folgenden Tabelle ersichtliche Korrektionswert von der verbrauchten $AgNO_3$-Lsg. abgezogen, der Rest mit 10 multipliziert, so erhält man die in 1 l enthaltene Menge Cl in mg.

Verbr. Lsg. ccm	Korr.	Verbr. Lsg. ccm	Korr.	Verbr. Lsg. ccm	Korr.	Verbr. Lsg. ccm	Korr.
0,2	— 0,20	0,7	— 0,38	3,0	— 0,46	8,0	— 0,56
0,3	— 0,25	0,8	— 0,39	4,0	— 0,48	9,0	— 0,58
0,4	— 0,30	0,9	— 0,40	5,0	— 0,50	10,0	— 0,60
0,5	— 0,33	1,0	— 0,41	6,0	— 0,52		
0,6	— 0,36	2,0	— 0,44	7,0	— 0,54		*Tl.*

L. W. Winkler. Bestimmung kleiner Mengen Schwefelwasserstoff in natürlichen Wässern[1]). — In Schwefelthermen und Grundwässern ist der Gehalt an H_2S oft so gering, daß er nach der Methode Dupasquier-Fresenius nicht mehr bestimmt werden kann. Für diese Fälle ist folgendes Verfahren geeignet. Man benötigt folgende Lsgg.: 1. 25 g kristallinisches Seignettesalz, 5 g NaOH und 1 g Bleiacetat werden in W. zu 100 ccm gelöst. 2. 0,0367 g trockenes, reines As_2S_3 werden in einigen Tropfen NH_3 gelöst und die Fl. auf 100 ccm verd.; 1 ccm dieser Lsg. entspricht 0,1 ccm H_2S von 0° und 760 mm Druck; die Lsg. muß knapp vor dem Gebrauch stets frisch bereitet werden. — Von dem zu untersuchenden W. gibt man 100 ccm in eine 150 ccm-Flasche aus weißem Glase, in der sich 5 ccm Reagens 1 befinden. In eine gleiche Flasche kommen 100 ccm destilliertes W. mit 5 ccm Reagens 1. Zur letzteren wird aus einer Bürette von Reagens 2 so viel zulaufen gelassen, bis beide Fll. gleich gefärbt erscheinen. Die verbrauchten ccm geben in ccm den Gehalt des W. an H_2S in 1 l an. — Das As_2S_3 wird erhalten, indem zu 100 ccm frischem H_2S-W. die Lsg. von 1 g As_2O_3 in verd. HCl gefügt und der Niederschlag nach dem Auswaschen bei 100° getrocknet wird. — Bei genaueren Bestimmungen, z. B. bei der Analyse von Schwefelquellen, leitet man an Ort und Stelle durch eine Reagenzflasche von mehr als 100 ccm das W. so lange durch, bis sich dasselbe in der Flasche sicher erneuert hat; warmes W. wird durch Einstellen in kaltes erst abgekühlt. Mit einer Pipette bringt man nun 5 ccm von Reagens 1 in das Innere der Fl. und mengt durch heftiges Bewegen. Aus 100 ccm dieser Fl. wird der H_2S bestimmt, als Vergleichsfl. dienen dann 95 ccm dest. W. und 5 ccm Reagens; es muß ausgerechnet werden, wieviel Schwefelwasserstoff in den abgemessenen 100 ccm enthalten war. Beträgt der Gehalt an H_2S weniger als 0,2 ccm im Liter, so müssen 500 bis 1000 ccm zur Bestimmung verwendet werden. Bei mehr als 1,5 ccm ist die Methode Dupasquier-Fresenius beizubehalten. *Tl.*

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 40, 772—775.

Armand Gautier. Methode zur Bestimmung der Sulfide, Sulfhydrate, Polysulfide und Hyposulfite, die besonders in schwefelhaltigen Mineralwässern nebeneinander in Lösung existieren können [1]. — Nach der im Original eingehend beschriebenen Methode wird aus der Lsg. im Vakuum der freie und der an Alkalisulfide in Form von Sulfhydrat lose gebundene H_2S ausgetrieben und als Silbersulfid bestimmt. Behandlung der Lsg. mit CO_2 bei niedriger Temperatur gibt H_2S und S der Sulfide und Polysulfide, während Hyposulfit durch Jod bestimmt wird. Vf. bestätigt die oft bezweifelten Angaben früherer Autoren, nach denen die bekannten Wässer der Pyrenäen den Schwefel hauptsächlich in Form von Na_2S enthalten und die geringen Mengen Sulfhydrat von Zers. durch CO_2 herrühren und dieser proportional sind. Die Untersuchung erstreckte sich auch auf die Vorgänge bei Behandlung von gepulverten Felsarten mit W. unter Druck. *J.*

L. W. Winkler. Über die Bestimmung der Schwefelsäure in natürlichen Wässern [2]. — Zur annähernden Bestimmung der H_2SO_4 im Trinkwasser, welche zur hygienischen Beurteilung desselben ausreicht, hat der Vf. folgendes kolorimetrisches Verfahren ausgearbeitet. 150 bis 200 ccm des zu untersuchenden W. werden in einer Kochflasche mit 5 bis 10 Tropfen rauchender HCl angesäuert und nach Zusatz von 0,1 bis 0,2 g $BaCrO_4$ aufgekocht. Nach dem Erkalten fügt man so viel Natronlauge hinzu, bis 1 Tropfen der Fl. Lackmuspapier nur ganz schwach blau färbt; ein größerer Überschuß davon ist zu vermeiden. Man filtriert durch ein getrocknetes Doppelfilter, vernachlässigt die anfangs trübe durchgehende Fl., gibt 100 ccm des kristallklaren Filtrats in eine Flasche aus geschliffenem Glase, gibt außerdem 100 ccm destilliertes W. in eine gleiche Flasche, versetzt dieses mit einigen Tropfen Natronlauge und fügt dazu so lange Kaliumdichromatlsg. bis kein Farbenunterschied mehr wahrnehmbar ist. Bei genaueren Messungen, besonders wenn viel Kaliumdichromatlsg. verbraucht war, verd. man die in der anderen Flasche enthaltene Fl. mit einer entsprechenden Menge destilliertem W. Zieht man von der verbrauchten Kaliumdichromatlsg. den Korrektionswert 0,7 ccm ab und multipliziert den Rest mit 10, so erhält man die in 100 ccm W. enthaltene H_2SO_4 in mg. — Zur Darst. der Kaliumdichromatlsg. wird $K_2Cr_2O_7$ durch Umkristallisation aus heißem W. gereinigt und bei 100 bis 110° getrocknet. Von dem reinen Salze löst man 1,839 g in W. zu 1000 ccm, so daß 1 ccm davon 0,001 g SO_3 ansagt. — Baryumchromat erhält man durch Fällung einer heißen $BaCl_2$-Lsg. durch überschüssiges $K_2Cr_2O_7$. — Der Versuchsfehler dieser Methode ist gegenüber der gewichtsanalytischen ganz unbedeutend. *Tl.*

C. Hartleb. Bestimmung der Schwefelsäure in Trinkwässern [3]. — Die Bestimmung erfolgt titrimetrisch. Zu 100 ccm des zu prüfenden W. gibt man, entsprechend dem H_2SO_4-Gehalt, 10, 15 oder 20 ccm $^1/_{10}$ n-$BaCl_2$-Lsg., kocht 4 bis 5 Min. und wiederholt eventuell den Zusatz der $BaCl_2$-Lsg. so lange, bis von dieser ein Überschuß vorhanden ist, den man dann mit einer K_2CrO_4-Lsg. unter Zuhilfenahme von $AgNO_3$ als Indicator zurücktitriert. Die Titration ist beendet, wenn $AgNO_3$ mit der

[1] Compt. rend. **132**, 518—523. — [2] Zeitschr. anal. Chem. **40**, 465—469. — [3] Pharm. Zeitg. **46**, 501—502.

zu titrierenden Fl. einen gelben Niederschlag gibt. Die $BaCl_2$-Lsg. wird vorher auf die K_2CrO_4-Lsg. mit Hilfe von $AgNO_3$ eingestellt. Die K_2CrO_4-Lsg. ist empirisch und enthält etwa 9,8 g K_2CrO_4 im Liter, die $BaCl_2$-Lsg. enthält 12,2 g $BaCl_2 . 2 H_2O$ im Liter. Aus dem Verbrauch der K_2CrO_4-Lsg. vor und nach der Fällung der H_2SO_4 läßt sich letztere berechnen. *Tr.*

L. W. Winkler. Die Bestimmung des Ammoniaks, der Salpeter- und salpetrigen Säure in den natürlichen Wässern [1]). — Zu den früher mitgeteilten Verfahren zur Bestimmung von Ammoniak, Salpeter- und salpetriger Säure in den natürlichen Wässern werden einige Verbesserungen angegeben. Die zur NH_3-Bestimmung erforderliche Seignettesalzlsg. wird zur Konservierung zweckmäßig mit etwas Nesslerschem Reagens versetzt. Die Mischung des Nesslerschen Reagens und der Seignettesalzlsg. ist hingegen erst unmittelbar vor dem Versuch vorzunehmen, weil bei der Aufbewahrung der Mischung Ausscheidung von HgJ und bei der Verwendung derselben Trübungen auftreten. Bei der Salpetersäurebestimmung sind die zu vergleichenden Lsgg. in besonderen Fläschchen, am besten durch eine Milchglasplatte betrachtet, bei gleicher Temperatur zu untersuchen. Das zu untersuchende W. soll nicht mehr als 1 bis 10 mg NO_3H enthalten; organische Verunreinigungen beeinträchtigen das Ergebnis nicht. Zur Konservierung der für die Salpetrigsäurebestimmung erforderlichen Stärkelsg. empfiehlt der Vf. die Hitzesterilisierung bei 100°. *Wg.*

H. Erdmann in Halle a. S. Verfahren zur Prüfung von Trinkwasser. [D. R.-P. Nr. 119062] [2]). — Die *Sulfosäuren* des *Amidonaphtols* erzeugen in *nitrithaltigem W.* rote Farbentöne. *Gthr.*

Adalbert Fernau. Trinkwasserprüfung mit Amidonaphtol-K-Säure nach Erdmann [3]). — Der Vf. hält die Erdmannsche Methode zum Nachweis von N_2O_3 im Trinkwasser und dessen weiter daran geknüpfte Behauptungen [4]) für anfechtbar. Vergleichende Versuche mit m-Phenylendiamin zeigten, daß dieses zwar weniger empfindlich, indessen wieder gegen größere Mengen Fe, N_2O_5 und andere oxydierende Substanzen indifferent ist, während das Erdmannsche Reagens bei Ggw. von 50 mg im Liter eine weinrote Färbung gibt. Nach dem Vf. ist m-Phenylendiamin das geeignetste Reagens auf N_2O_3, da seine Empfindlichkeit nicht so groß ist, um zu falscher Beurteilung des Trinkwassers zu führen. *Tl.*

N. Kostjamin. Eine neue vereinfachte Untersuchungsmethode zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure im Trinkwasser [5]). — Die Methode beruht auf der Rotfärbung einer Lsg. von Brucin in H_2SO_4 durch N_2O_5. 1 Tl. frisch bereitetes Brucin wird in 3000 Tln. chemisch reiner H_2SO_4 (D. 1,84) gelöst und davon so lange zu 5 ccm des zu untersuchenden W. gesetzt, bis bleibende Rotfärbung eintritt. Der Endrk. geht eine gelbliche Färbung voraus. Die Berechnung geschieht aus dem

[1]) Chemikerzeit. 25, 586—587. — [2]) Patentbl. 22, 668. — [3]) Österr.-ung. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. 29, 861—863; Ref. Chem. Centr. 72, I, 475. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 33; vgl. JB. f. 1900, S. 195. — [5]) Arch. Hyg. 38, 372—381; Ref. Chem. Centr. 72, I, 62—63.

Mittel von drei Bestimmungen mit Hilfe einer vom Vf. empirisch aufgestellten Tabelle. Sind mehr als 20 mg N_2O_5 im Liter enthalten, so ist das W. vorher 2- bis 10fach zu verdünnen. N_2O_3 muß durch 10 Min. langes Kochen mit K_2SO_4 (1 : 3) oder Phosphorsäure entfernt werden. *Tl.*

H. Henriet. Bestimmung des Nitratstickstoffs in natürlichen Wässern mittels Zinnchlorürs [1]). — Die anderwärts festgestellte Reduktion von Salpetersäure durch Zinnchlorür zu Hydroxylamin verläuft in der Siedehitze quantitativ. Die Rk. kann benutzt werden, den Nitratstickstoff natürlicher Wässer zu bestimmen, indem man den Trockenrückstand der Wasserprobe nach Zusatz reiner HCl unter Luftabschluß mit überschüssiger $SnCl_2$-Lsg. kocht und den $SnCl_2$-Überschuß nach dem Erkalten im CO_2-Strom mit J-Lsg. titriert. Die Differenzen, die zwischen den berechneten und nach dieser Methode gefundenen Werten für den Nitratgehalt bekannter Lsgg. bestehen, beruhen auf NO_3H-Verlust beim Versetzen des Rückstandes mit HCl und sind um so größer, je stärker die Nitratlsgg. sind. Die Ggw. organischer Substanzen ist ohne Belang, dagegen müssen Eisensalze wegen ihrer oxydierenden Wirkung vorher beseitigt werden. Wegen des obengenannten Fehlers sind Wässer von nicht mehr als 1,5 mg Nitratgehalt für die Methode geeignet. *Wg.*

P. Cazeneuve und H. Défournel. Über den Nachweis und die Bestimmung der Nitrate im Trinkwasser mit Brucin und kristallisierter Ameisensäure [2]). — Die Rk. auf Nitrate mit Brucin unter Zusatz von konz. Schwefelsäure hat den Nachteil, daß eine schwache Rotfärbung auch bei Abwesenheit von Nitraten eintritt, und daß ferner die Farbrk. vorübergehend ist und nach einigen Minuten verschwindet. Vff. empfehlen die Anwendung von kristallisierter Ameisensäure an Stelle von H_2SO_4, wobei die genannten Übelstände vermieden werden. 1 l des zu prüfenden Wassers wird unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln zur Trockne verdampft, der Rückstand mit 20 ccm destilliertem W. aufgenommen und unter Zusatz von 0,05 g Brucin wieder zur Trockne gebracht; danach werden zu dem noch warmen Rückstand einige Tropfen der Ameisensäure und etwas W. gegeben. Die Empfindlichkeit kann so $^1/_{100000}$ erreichen. Eine quantitative Bestimmung kann kolorimetrisch erfolgen. *Wg.*

A. G. Woodman und L. L. Cayvan. Die Bestimmung der Phosphate in Trinkwässern [3]). — Die bisher bekannten Methoden sind teils ungenau, teils zu zeitraubend, und kolorimetrische Methoden scheinen deshalb geeigneter für diesen Zweck zu sein. Die Vff. haben nun vergleichende Versuche über die kolorimetrische Bestimmung verd. Phosphatlsgg. mit Ammoniummolybdat in Ggw. von HNO_3 angestellt und empfehlen folgende Reagenzien: *Ammoniummolybdat*, 50 g zu 1 l W. gelöst, *Salpetersäure*, D. 1,07, *Phosphatlsg.*, 0,5324 g $Na_2HPO_4 . 12 H_2O$, mit 100 ccm Salpetersäure (D. 1,07) zu 1 l W. gelöst; 1 ccm der Lsg. entspricht dann 0,0001 g P_2O_5, die Lsg. hält sich in gut verschlossenen Glasgefäßen einige Monate lang. *Kieselsäurelsg.*, 5 g frisch gefälltes, gewaschenes SiO_2 werden in überschüssigem, aus Na dargestelltem NaOH gelöst und mit HNO_3 schwach angesäuert; der Gehalt an SiO_2 wird darin bestimmt

---

[1]) Compt. rend. 132, 966—968. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 25, 639—640. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 23, 96—107

und die Lsg. so verd., daß 1 ccm 0,001 g SiO_2 entspricht. Aus diesen Lsgg. hergestellte Vergleichsfärbungen müssen stets erneuert werden. Die Tiefe der Färbungen hängt bei gleichen Voll. W. und sonst gleichen Reagenzmengen von dem Gehalt an Phosphat und von der Temperatur ab; am besten werden die Versuche zwischen 20 und 30° ausgeführt. SiO_2 wirkt störend ein, da deren neutrale und schwach saure Lsgg. mit Ammoniummolybdat ähnliche Färbungen erzeugen; ebenso verhalten sich Vanadate und Titanate, doch verschwinden die dadurch erhaltenen Färbungen wieder durch Zusatz von HNO_3 oder durch Eindampfen mit HNO_3 und 2 stündiges Erhitzen auf 100°; Vd und Ti kommen außerdem nur selten in Trinkwässern vor. — Die Vff. empfehlen folgende Methode zur Bestimmung der Phosphate in Ggw. von SiO_2: 5 ccm des zu untersuchenden W. werden mit 3 ccm HNO_3 in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft, der Rückstand wird 2 Stdn. lang auf 100° erhitzt und in mehreren Portionen mit insgesamt 5 ccm kaltem, destilliertem W., ohne zu filtrieren, in die Vergleichsröhre gespült. Man gibt 4 ccm der Ammoniummolybdatlsg. und 2 ccm HNO_3 hinzu und vergleicht die Färbung nach 3 Min. mit einer auf das gleiche Vol. verdünnten, aus obigen Reagenzlsgg. dargestellten Vergleichsfl. Für genauere Bestimmungen haben Vff. empirisch folgende Korrektionstabelle aufgestellt:

Hinzugefügte Phosphatlsg. . .	0,1	0,5	0,7	1,0	3,0	5,0	7,0	10,0
Korrektion	0,01	0,05	0,05	0,15	0,40	0,50 (?)	0,40	0,40

Tl.

Charles Lepierre. Prioritätsanspruch auf die Bestimmung der Phosphate in Trinkwässern [1]). — Vgl. Woodman und Cayvan [2]). *Tl.*

Joseph W. Ellms und Jay C. Beneker. Die Bestimmung von Kohlensäure im Wasser [3]). — CO_2 findet sich im W. als „freie" oder als „halb gebundene Kohlensäure", im letzteren Stadium meist an Ca und Mg zu Bicarbonaten gebunden. Zur Bestimmung der CO_2 sind im allgemeinen 3 Methoden im Gebrauch. Die erste, von Pettenkofer herrührende, beruht auf der Fällung der freien und halb gebundenen CO_2 durch Baryum- oder Calciumhydroxyd und Rücktitration des Überschusses mit Oxalsäure unter Zusatz von NH_4Cl, um eine Ausscheidung von $Mg(OH)_2$ zu verhindern. Trillich [4]) modifizierte diese Methode, indem er das Mg mitfällte, seine Menge in einer besonderen Probe gewichtsanalytisch bestimmte und sie bei der Titration in Anrechnung brachte. Bei beiden Methoden können die Resultate leicht zu niedrig ausfallen, weil nach der ersten durch NH_4Cl leicht Carbonat in Lsg. gehalten wird und nach der zweiten bei nicht sorgfältiger Innehaltung der Bedingungen leicht Mg in Lsg. bleibt. Der Vf. bespricht genau die Versuchsbedingungen und kritisiert die Methode an der Hand von tabellarisch zusammengefaßten Untersuchungsergebnissen. — Die dritte Methode von Lunge-Trillich oder die Seylersche Methode [5]) beruht auf dem Verhalten des Phenolphtaleïns als Indicator in Ggw. von freier CO_2, von Carbonaten und Bicarbonaten der alkalischen Erden und auf

[1]) Bull. soc. chim. [3] 25, 800. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 23, 96; vgl. vorstehendes Referat, ferner Bull. soc. chim. [3] 15, 1213, JB. f. 1896, S. 2071. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 23, 405—431. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 337. — [5]) Chem. News 70, 104; Analyst 22, 312; JB. f. 1894, S. 2416.

der Auffassung, daß in Erdalkalibicarbonaten auf jedes Mol. halb gebundener je 1 Mol. fixer CO_2 kommt. Die freie CO_2 wird durch Titration mit einer Na_2CO_3-Lsg. und Phenolphtaleïn als Indicator bestimmt; dabei reagiert Na_2CO_3 mit der freien CO_2 unter Bildung von $NaHCO_3$, und jeder überschüssige Tropfen bewirkt Rotfärbung. Die Bestimmung der fixen CO_2, woraus die der halb gebundenen berechnet wird, erfolgt nach der Hehnerschen Methode unter Anwendung von Lackmus als Indicator. Diese Methode gibt nun nach den Untersuchungen der Vff. die genauesten Resultate, sie gibt indessen den wirklichen Betrag an CO_2 nur auf $\pm$ 3 Proz. Genauigkeit an. Weniger genau ist die Trillichsche Methode, welche um 5 bis 10 Proz. zu niedrige Werte geben kann. Am wenigsten zu empfehlen ist die Pettenkofersche Methode. Auch wegen der schnellen und leichten Ausführbarkeit ist die Seylersche Methode den anderen vorzuziehen. *Tl.*

M. E. Pozzi-Escot. Nachweis von Bicarbonaten in Wässern [1]). — Jacquemins Verfahren zum Nachweis von Bicarbonaten in W. ist nicht bekannt geworden, es besteht in folgenden Grundzügen: Man löst 0,5 g Pyrogallol in 5 bis 6 ccm W., setzt 2 Tropfen offizinelle Eisenchloridlsg. hinzu und benutzt die braune Fl. als Reagens. Setzt man zu 200 bis 250 ccm W. einige Tropfen dieses Reagens, so entsteht in Ggw. von Carbonaten oder Bicarbonaten eine violette oder schön amethystartige Farbe; NH_3 darf nicht zugegen sein. Die Methode ist von Jacquemin zu einer volumetrischen Bestimmung der Alkalität des W. ausgearbeitet worden. *Tl.*

L. W. Winkler. Bestimmung des in natürlichen Wässern enthaltenen Calciums und Magnesiums [2]). — Das Clarksche Verfahren [3]) der Härtebestimmung von natürlichem W. mittels Seifenlsg. kann leicht so vervollkommnet werden, daß es möglich wird, Ca und Mg mit Genauigkeit, jedes für sich, zu bestimmen: Versetzt man W., welches Ca- und Mg-Salze enthält, in Ggw. von Seignettesalz und wenig KOH mit einer Lsg. von Kaliumoleat, so verwandelt sich nur das Ca-Salz in Calciumoleat; geschieht der Zusatz von Kaliumoleat aber in Ggw. von NH_4Cl und NH_3, so werden beide Ca- und Mg-Salze in Oleate übergeführt. Die Titration darf erst dann als beendet angesehen werden, wenn der durch Schütteln gebildete dichte, weiße Seifenschaum wenigstens 5 Min. lang anhält, wodurch ein geringer Überschuß von Kaliumoleat angezeigt wird. Nach eingehenden Versuchen empfiehlt der Vf. die Verwendung folgender Lsgg.: 1. *KOH-Seignettesalzlsg.* 6 g geschmolzenes KOH und 100 g kristallisiertes Seignettesalz werden in W. zu 500 ccm gelöst. Die Abwesenheit von Ca und Mg kontrolliert man dadurch, daß 5 ccm der Lsg., auf 100 ccm verd. und mit 0,1 ccm alkoh. Kaliumoleatlsg. versetzt, beim Schütteln kräftig schäumen. 2. *NH_3–NH_4Cl-Lsg.* 10 g NH_4Cl werden in W. gelöst, 100 ccm 10%iges NH_3 zugegeben und auf 500 ccm verd. Prüfung auf Reinheit wie bei 1. 3. *$BaCl_2$-Lsg. von 100° Härte.* 4,363 g frisch umkristallisiertes, trockenes, aber unverwittertes $BaCl_2 + 2H_2O$ werden in W. zu 1000 ccm gelöst. 4. *Weingeistige Kaliumoleatlsg.*, von welcher 1 ccm mit so viel CaO äqui-

[1]) Ann. Chim. anal. appl. 6, 135—136; Ref. Chem. Centr. 72, I, 1113—1114. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 40, 82—92. — [3]) JB. f. 1850, S. 608.

valent ist, daß seine Menge in 100 ccm W. 1° Härte verursacht. 15 ccm reinste Ölsäure werden mit 600 ccm A. (90 bis 95%ig), 400 ccm W. und 4 g KOH versetzt und nach 2 bis 3tägigem Stehen filtriert. Zur Einstellung dieser Lsg. verd. man in einer Flasche mit Glasstopfen 10 ccm der $BaCl_2$-Lsg. 2 auf 100 ccm, setzt 5 ccm der Lsg. 1 hinzu und läßt aus einer Bürette so lange Kaliumoleatlsg. zufließen, bis der Schaum nach kräftigem Schütteln 5 Min. lang stehen bleibt. Man verd. dann die Oleatlsg. entsprechend mit so viel verd. A. (6 Vol. A. + 4 Vol. W.), daß bei einem Kontrollversuch genau 10 ccm Oleatlsg. verbraucht werden. Diese Lsg. ist gut verschlossen aufzubewahren und vor dem Gebrauch auf ihre Richtigkeit zu prüfen. — Die Härte des zu untersuchenden W. wird jetzt zunächst durch einen Vorversuch annähernd bestimmt, indem man 10 ccm davon auf 100 ccm verd. und mit 2 bis 3 ccm der Lsg. 2 und mit so viel der Lsg. 4 versetzt, bis der Schaum steht. Die Anzahl der verbrauchten ccm mit 10 multipliziert, gibt die annähernde Härte des W., ist es härter als 10°, so wird es auf annähernd 10° Härte verd. und nun die Härte genau bestimmt. Man bestimmt erst die durch CaO verursachte Härte in 100 ccm W. von der annähernden Härte 10° durch Zusatz von 5 ccm der Lsg. 1 und Titration mit Lsg. 4. Die verbrauchten ccm geben die durch Kalk verursachten Härtegrade an, welche, mit 7,143 multipliziert, das in 1000 ccm W. enthaltene Ca in mg ansagen. Man bestimmt weiter die durch CaO und MgO zusammen verursachte Härte wieder in 100 ccm des annähernd 10° harten W. durch Verdünnen mit 100 ccm W. in einer Flasche mit Glasstopfen, Zusatz von 5 ccm der Lsg. 2 und Titration mit Lsg. 4 unter kräftigem Schütteln, wobei auf Stehenbleiben des Schaumes besonders zu achten ist. Die Differenz der verbrauchten ccm bei beiden Bestimmungen, um 1/4 verkleinert, drückt den durch Magnesia verursachten Härtegrad aus und zeigt, mit 4,357 multipliziert, in mg die in 1000 ccm W. enthaltene Menge Mg an. Die angeführten Belegzahlen weichen von den gewichtsanalytisch erhaltenen Werten nur ganz unbedeutend ab. *Tl.*

Karl Schierholz. Beiträge zur Wasserreinigung, insbesondere über die Abscheidbarkeit von Kalk und Magnesia [1]. — Es gelingt in der Kälte, mit Kalk allein aus dem W. alles Calciumbicarbonat, die gesamte CO_2 und auch MgO bis auf Spuren abzuscheiden. Soda allein, in gewissem Überschuß, bewirkt Abscheidung sowohl des freien, wie des gebundenen CaO bis auf den überhaupt erreichbaren Härterückgang von 1°, während die Abscheidung von MgO bei den hier obwaltenden Verdünnungen fast gar nicht beeinflußt wird. Eine Entfernung beider Erdalkalien bis auf Spuren kann also nur dann erfolgen, wenn sowohl CaO als auch Soda in gewissen Überschüssen zugesetzt werden. Magnesium, selbst wenn als $Mg(HCO_3)_2$ vorhanden, wird durch Kalk als Oxydhydrat ausgeschieden, wenn auf 1 Mol. desselben 2 Moll. $Ca(OH)_2$ angewendet werden. — Aus einer Lsg. von $CaSO_4$ von 10 bis 50° (franz.) Härte läßt sich mit 150 bis 200 mg Sodaüberschuß der Kalk bis auf 1° Härte entfernen, demnach wohl auch aus Rohwässern, deren Menge an Erdalkalisulfaten in denselben Grenzen liegt. Die Ausfällung des Magnesiums aus Lsgg. von 200° Härte gelingt durch Na-Phosphat und -Carbonat

[1]) Österr. Chemikerzeit. 3, 537—544; Ref. Chem. Centr. 72, I, 139—140.

nur höchst unvollkommen, bei größeren Verdünnungen, wie bei Rohwässern, auf kaltem Wege überhaupt nicht. Mit etwa 120 mg Kalk und 200 mg Ätznatron (bzw. $^3/_7$ und $^1/_2$ Überschuß) gelang die Abscheidung des Mg aus Lsgg. von 50° Härte kalt bis auf 1°. — Nach dem Vf. sind die Löslichkeitskoëffizienten von MgO = 1 : 80000, von $CaCO_3$ = 1 : 40000. In verd. Kalkwasser ist $CaCO_3$ erst dann etwas löslicher, wenn weniger als 50 mg CaO im Liter vorhanden sind. Wird also bei der Reinigung von Rohwässern ein geringerer Überschuß an CaO verwendet, so bleiben mehr als 0,8° $CaCO_3$ in Lsg. Organische Substanzen, sowie andere gelöste Stoffe, besonders Alkalichloride erhöhen weiter die Löslichkeit von $CaCO_3$ und $Mg(OH)_2$, doch wird diese Wirkung durch größere Überschüsse der Fällungsmittel (Kalk und Soda) aufgehoben. Diese Überschüsse sind von der Härte und sonstigen Zus. der Rohwässer abhängig, bewegen sich aber nur zwischen 50 bis 80 mg CaO und 100 bis 200 mg Na_2CO_3 pro Liter, falls größtmögliche Weichmachung erreicht werden soll. — Die Möglichkeit der Abscheidung des Mg aus allen seinen Verbb. und selbst sehr verd. Lsgg. durch CaO in der Kälte bis auf ganz geringe Spuren (da $Mg(OH)_2$ in kalkalkalischer Lsg. fast ebenso wl. ist wie $BaSO_4$) führt zu folgenden Anwendungen: 1. *Analytische Bestimmung von Mg in Wässern, Aschen, Mineralien* unter gleichzeitiger Trennung von den Alkalien; man versetzt nach Abscheidung des Ca durch Ammoniumoxalat mit reinem CaO, erwärmt zur Vertreibung des NH_3, filtriert und wäscht mit Kalkwasser. 2. *Bestimmung der nicht an CO_2 gebundenen Erdalkalien in Rohwässern* (wichtig für die Weichmachung). Nach Entfernung der CO_2 und des Mg durch CaO sind alle anderen Säuren, die vorher an Ca und Mg gebunden waren, nunmehr als Ca-Salze vorhanden, so daß man deren Menge aus der Differenz des im W. noch vorhandenen freien Kalkes und des Gesamtkalkes berechnen kann (Titration des freien Kalkes). 3. *Neues Verfahren zur Reinigung der Rohwässer*, darin bestehend, dieselben erst Mg- und CO_2-frei zu machen, „vorzureinigen", und dann den noch gelösten Kalk durch Behandlung mit Oxalsäure oder CO_2 unter Neutralisation der Reinwässer gleichfalls abzuscheiden, ohne daß weder Na_2CO_3 noch NaOH im Überschuß vorhanden sind. Man erhält so Reinwässer von großer Weichheit bei neutraler Rk., und es gelang, Wässer von 100 bis 130° bis auf 0,7 bis 1 deutsche Grade zu reinigen. *Tl.*

M. Pleissner. Bestimmung der Härte des Wassers[1]). — Vf. wählt bei der bekannten Clarkeschen Methode eine konzentrierte, aus reiner Marseiller Seife bereitete Lsg., von der jeder ccm bei Anwendung von 100 ccm W. 1° deutscher Härte entspricht. Diese Seifenlsg. stellt man auf eine $BaCl_2$-Lsg. ein, welche 0,436 g $BaCl_2 . 2\,H_2O$ im Liter enthält. 100 ccm dieser Lsg. entsprechen 10 Härtegraden oder 0,01 g CaO. Der Schaum muß 5 Min. unverändert bleiben. Hierauf ist besonders bei Mg-haltigem W. zu achten. Bei W. mit mehr als 20 Härtegraden versagt die Methode, das W. ist daher zu verdünnen. Die Härtegrade berechnen sich nach der Formel $n = x + 1 - x/10$, wo n die ccm verbrauchter Seifenlsg., x die Härte in deutschen Graden ausdrückt. *Tr.*

---

[1]) Pharm. Centr.-H. 42, 145—147.

P. Soltsien. Über eine besondere Art der Verunreinigung von Boden und Wasser durch Zink [1]). — Vf. hat in einer angeblich nicht auf Zinkgewebe getrockneten Probe amerikanischer Apfelspalten 0,0067 Proz. Zn gefunden, so daß das Zn auf anderem Wege in die Äpfel gelangt sein muß. Vf. hat darauf Fälle der Verunreinigung von Boden, Luft und W. mit Zn, also auch die Möglichkeit des Übergehens desselben in Vegetabilien, Nahrungsmittel und in den menschlichen Körper, registriert, zumal er bei Leichenuntersuchungen ziemlich oft Spuren von Zn gefunden hatte. — W. aus einer Gießerei war ziemlich stark Zn-haltig, ebenso ist die Vegetation in der Nähe von Zinkhütten Zn-haltig. In der Umgebung von Zink- und Gelbgießereien ist die Luft ebenfalls Zn-haltig, und kleine, sehr leichte Teilchen von ZnO können durch die Luft ziemlich weit fortgeführt werden. Eine Schlachthauskläranlage benutzte zur Fällung ein ausgezeichnetes Mittel, als *Sulfat* bezeichnet und aus mit Fe und Mn verunreinigtem $ZnSO_4$ bestehend. Überschüsse dieses Mittels gelangten in das Flußwasser, während die gefällten Zinkalbuminate usw. mit den als Düngemittel verkauften Sinkstoffen aufs Feld kamen. Auf derartigem Boden gezüchtete Äpfel könnten Zn enthalten. *Tl.*

Bellocq. Nachweis von Blei im Trinkwasser [2]). — Für ein geübtes Auge hat W. mit den minimalsten Spuren Pb eine Trübung von langer Permanenz, welche durch HNO_3 gelöst wird; das Pb scheint gewissermaßen organisch gebunden zu sein. Völlig klares W. gibt mit dem Zinkreagens des Vfs. [3]) nicht die geringste Rk. In dem Reagens hat der Vf. die Natronlauge durch NH_3 ersetzt. Man fügt zu 1 oder 2 l des verdächtigen W. einen Überschuß an Zinkreagens, läßt einige Stunden stehen, dekantiert, filtriert, löst den Niederschlag in heißer Essigsäure und etwas Ammoniumacetat, filtriert nochmals und prüft das sehr klare Filtrat durch Eintauchen eines mit K_2CrO_4-Lsg. befeuchteten Glasstabes. In Ggw. von Pb entsteht eine gelbe Trübung und nach einiger Zeit ein Niederschlag von $PbCrO_4$. *Tl.*

Malméjac. Einwirkung der Wässer von Sétif auf Blei [4]). — Die Ansichten, die über die Einw. von W. auf Pb bestehen, sind darum so verschieden, als man diese Frage bisher zu allgemein zu lösen versucht hat, denn diese Einw. wird für Wässer mit verschiedenem Salzgehalt auch verschieden stattfinden. Der Vf. hat deshalb Versuche mit einem Mineralwasser von Sétif angestellt, welches im Liter 0,100 g $CaCO_3$, 0,052 g $CaSO_4$, 0,110 g $MgSO_4$, Spuren Chloride und 13 ccm CO_2 enthielt. 100 g des W. wurden gleichmäßig in 3 Reagenzgläser verteilt, in welchen sich je ein 15 g schwerer Bleistreifen befand; im ersten war dieser allein, im zweiten mit einem Fe-Draht umwickelt und im dritten mit Cu-Schnitzeln in Berührung. Nach 20 Tagen bei Luftzutritt hatten die Streifen einen Gewichtsverlust von 1. 0,02 g, 2. 0,04 g, 3. 0,10 g aufzuweisen; in 3. war außerdem die Bildung eines weißlichen Niederschlages bedeutend umfangreicher als in 1. und 2. Daraus ersieht man, daß selbst ein W. mit verhältnismäßig hohem Gehalt an CO_2 und Ca-Salzen noch auf Pb einwirkt. Dies geschieht um so mehr, je neuer die

---

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 7, 280—281. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 13, 56—57. — [3]) Daselbst [6] 12, 103. — [4]) Daselbst [6] 13, 365—367.

Bleiröhren sind, und je nachdem, ob sie sich mit Fe oder Cu in Berührung befinden. Man kann daher nicht a priori über die Einw. eines W. im allgemeinen auf eine Bleiröhrenleitung urteilen, sondern muß dieselbe für jedes W. besonders bestimmen. *Tl.*

Olivier Ferrier. Die Bleivergiftungen von Vitré [1]). — Im September und Oktober haben in Vitré zahlreiche Bleivergiftungen stattgefunden. Der Vf. hat festgestellt, daß dieselben durch den Genuß von städtischem Trinkwasser hervorgerufen worden waren, was auch von anderen Seiten bestätigt wurde und dazu führte, die Bleiröhren der städtischen Wasserleitung durch gezogene Eisenröhren oder durch geteerte Gußeisenröhren zu ersetzen. *Tl.*

T. H. Byron. Vorkommen von Mangan in Wässern [2]). — Der Vf. hat den dunkelbraunen Satz einer städtischen Wasserleitung untersucht. Derselbe enthielt etwa 70 Proz. Manganihydrat, während der Rest aus $CaCO_3$ und organischer Substanz bestand. Obgleich die Möglichkeit einer Verunreinigung mit Mangan ausgeschlossen erschien, haben Untersuchungen anderer Proben das Ergebnis bestätigt. Während das W., welches mittels Brunnen aus rotem Sandstein hochgepumpt wird, klar und farblos ist, finden sich unter den Brunnen, wo das W. über Sandstein fließt, dieselben dunkelbraunen Abscheidungen von Manganihydrat und $CaCO_3$. Das Mangan scheint als Bicarbonat in der Lsg. vorhanden zu sein und wird daraus mit dem Kalk zusammen durch Kochen ausgefällt. Beim Eindampfen größerer Mengen bildet sich an der Oberfläche ein bräunlicher Schaum. *Tl.*

Jas. Lewis Howe. Mangan im Wasser [3]). — Vf. hat das W., von dem Byron kürzlich (vgl. vorsteh. Ref.) mitteilte, analysiert. Es enthält Mn bis zum Betrag von 2 pro Million, als MnO berechnet, und steht in dem Rufe, ein vorzügliches Heilwasser zu sein. Der Satz des W. besteht hauptsächlich aus Eisenoxydhydrat mit nur wenig Mn. Da sich Mn durch Kochen oder beim Stehen nicht in irgend nennenswerter Menge daraus abscheidet, kann es kaum als Bicarbonat darin enthalten sein. Manganhaltige Wässer kommen nicht selten vor, das Mn darin wird nur meistens übersehen. *Tl.*

J. König. Bestimmung des organischen Kohlenstoffs im Wasser [4]). — Die Bestimmung organischer Stoffe im W. ist schwierig, aber in gesundheitlicher Hinsicht äußerst wichtig. Die gewöhnliche Bestimmungsmethode derselben durch Titration mit $KMnO_4$ kann nicht zu richtigen Resultaten führen, wenn man bedenkt, daß die verschiedenen im W. vorkommenden Körper verschiedene Mengen O zur Oxydation verbrauchen, und daß auch anorganische Verbb., wie Ferro-, Nitrit- und S-Verbb., den O des $KMnO_4$ zur Oxydation in Anspruch nehmen. Z. B. verbrauchen je 100 mg Huminsäure 19,4 mg, Dextrin 88,8 mg, Oxalsäure 17,7 mg, Ferrocarbonat 13,8 mg, KNO_2 18,8 mg und KHS 88,8 mg O zur Oxydation. Bei Schmutzwässern versagt die Methode der Oxydation mit $KMnO_4$ fast ganz. — Der Vf. hat unter Benutzung eines schon von

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 13, 407—412. — [2]) Chem. News 84, 183—184. — [3]) Daselbst, S. 278—279. — [4]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 4, 192—201.

Degener[1]) verwendeten Verfahrens eine Methode ausgearbeitet, durch welche nach Entfernung der schon gebildeten CO_2 der gesamte C durch oxydierende Mittel in CO_2 übergeführt, diese durch Natronkalk oder KOH gebunden und gewichtsanalytisch bestimmt wird. Die Einzelheiten sind folgende: 500 ccm des W. (bei an anorganischen Stoffen sehr reichem W. nur 250 ccm) werden durch einen großen Goochtiegel mit Hilfe der Saugpumpe filtriert, der Rückstand wird mit etwas destilliertem W. nachgewaschen. Man bringt das Filtrat in einen Kolben, setzt 10 ccm verd. H_2SO_4 hinzu und kocht 30 Min. am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten werden 3 g $KMnO_4$, 10 ccm einer 20%igen $HgSO_4$-Lsg. und weitere 40 ccm verd. H_2SO_4 zugesetzt. Man kocht wieder unter Anwendung des Rückflußkühlers, schaltet aber hinter diesem zur Absorption der gebildeten CO_2 eine Reihe von Röhren ein, welche enthalten: 1. 20 ccm konz. H_2SO_4, 2. $CaCl_2$, 3. und 4. Natronkalk, 5. halb Natronkalk, halb $CaCl_2$. Die Anwendung eines Liebigschen Kaliapp. empfiehlt sich des Stoßens der Fl. wegen nicht. Das Erhitzen zum Sieden geschieht anfangs vorsichtig mit kleiner Flamme, so daß die Gasblasen sich nur langsam und gleichmäßig entwickeln. Hat nach einigem Kochen die Gasentw. aufgehört, so unterbricht man das Erhitzen und leitet 30 Min. lang einen CO_2-freien Luftstrom durch den App. Mit dem App. kann natürlich auch die fertig gebildete CO_2 bestimmt werden. Bei Ggw. flüchtiger organischer C-Verbb. muß man einmal die schon gebildete CO_2 und den organischen C zusammen bestimmen und außerdem in einer besonderen Probe die schon gebildete CO_2 allein durch Zusatz von Kalkwasser + $CaCl_2$ usw., letztere Menge von der Gesamt-CO_2 abziehen und den Rest, mit 0,2728 multipliziert, als organischen C betrachten. — Zur Bestimmung des organischen C in den Schwebestoffen der angewendeten 500 ccm W. gibt man den Rückstand im Goochtiegel samt Asbestfilter in ein Kölbchen von 250 ccm, setzt 10 ccm 20%ige $HgSO_4$-Lsg., 5 g CrO_3 und 50 ccm konz. H_2SO_4 zu, kocht und leitet die entstehenden Gase durch den gleichen Absorptionsapp. Der Vf. teilt eine Reihe Beleganalysen mit, welche die Brauchbarkeit des Verfahrens beweisen. *Tl.*

Duyk. Über eine wichtige Fehlerquelle bei dem Verfahren von Kubel-Tiemann zur Bestimmung der organischen Substanz in Trinkwässern[2]). — Vf. teilt mit, daß bei der Oxydation der in W. gelösten organischen Substanz NaCl in saurer Lsg. sehr störend wirken kann. Er fällt daher das Cl zuvor durch Ag_2O aus. *Tl.*

P. Soltsien. Über einen bedeutsamen Fehler bei der Bestimmung der organischen Substanzen im Trinkwasser nach dem Verfahren von Kubel-Tiemann[3]). — Duyk[4]) hat darauf hingewiesen, daß ein größerer Gehalt des W. an Chloriden bei Bestimmung der organischen Substanz in saurer Lsg. mit $KMnO_4$ bedeutende Fehler bedinge. Diese Tatsache bestätigt Vf., weist aber gleichzeitig darauf hin, daß man in solchen Fällen eben nicht in saurer, sondern in alkalischer Lsg. nach Schulze-Trommsdorf oxydiert. *Tr.*

---

[1]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1882, S. 59. — [2]) Ann. Chim. anal. appl. **6**, 121—124; Ref. Chem. Centr. **72**, I, 1113; vgl. Ruppin, Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. **3**, 676; JB. f. 1900, S. 198. — [3]) Apoth.-Zeitg. **16**, 434. — [4]) Vgl. vorangehendes Referat.

F. Bordas. Apparate zur Anreicherung von Bakterien in Wässern [1]. — Vf. hat einen App. konstruiert, in welchem das zu untersuchende W. mittels einer Luftpumpe durch eine passende Filtriervorrichtung (Filtrierkerze) filtriert wird. Es gelingt so, die Bakterien von mehreren Litern der Probe in einem sehr geringen Vol. zu sammeln. *Tl.*

H. Droop Richmond. Die Anwendung teilweise sterilisierter Milchkulturen zur Beurteilung der Reinheit eines Wassers [2]. — Klein hat als Indicator für die Reinheit eines W. die Prüfung desselben auf den Bacillus sporogenes enteritidis empfohlen, indem er 10 ccm sterilisierter Milch mit 1 ccm des W. impft, die Fl. 15 bis 20 Min. lang auf 80° erhitzt und dann bei 37° anaërobisch (unter Abschluß von O) brüten läßt. Dabei auftretende Caseïngerinnung von trockenem Aussehen mit starker Gasentw. und ein eigenartiger Geruch sind charakteristisch für diesen Bacillus und somit für die Unreinheit des W. Außerdem impft der Vf. ebenfalls 10 ccm steriler Milch mit 1 ccm des W., erhitzt 10 Min. auf 50° unter Anrechnung einer Anwärmzeit von $2^1/_2$ Min. und läßt diesmal bei 37° aërobisch brüten. — Der Vf. hat so eine große Anzahl Wasserproben untersucht. Ihrem Herkommen nach einwandfreie Wässer waren ohne Einfluß auf die bei 50° sterilisierte Milch. Jedes W., welches diese Milch in 2 Tagen oder in kürzerer Zeit gerinnen läßt, ist stark verdächtig, schädliche Mikroorganismen zu enthalten, während es der chemischen Zus. nach völlig einwandfrei sein kann, und umgekehrt kann ein W. chemisch notorisch unrein sein und gleichwohl nicht auf sterilisierte Milch reagieren. Vf. hält die Kleinsche Prüfungsmethode für weniger wertvoll als seine eigene Arbeitsweise des Sterilisierens der Milch bei 50°. *Tl.*

Fritz Krull. Die Wassersterilisierung durch ozonisierte Luft nach dem System Abraham und Marmier [3]. — Das Verfahren zur Reinigung von W. im großen, wie es von der Société industrielle de l'ozone in Paris ausgestellt und von Abraham in Lille seit 1898 praktisch erprobt worden ist, beruht auf der Eigenschaft des Ozons, alle lebenden Keime und im W. gelösten organischen Stoffe zu zerstören, ohne den Geschmack und die Zus. des W. zu beeinflussen. Die Ozonisierung der Luft erfolgt in einem besonders konstruierten Ozonisator (Abbildungen) durch stille elektrische Entladung unter W.-Kühlung der Leiter bei größtmöglicher Spannung. Es folgen ein Gutachten eines wissenschaftlichen Ausschusses über die Anlage bei Lille und eine Kostenberechnung; 1 cbm Luft mit 5,8 g Ozongehalt kostet 1,74 Pfg. *Tl.*

Hugo Mastbaum. Einwirkung einer langen Leitung auf die Zusammensetzung des geführten Wassers zu verschiedenen Jahreszeiten [4]. — Vf. hat das W. des 114 km langen Alviellakanals, der für Lissabon das Trinkwasser liefert, untersucht, um festzustellen, welche Änderung die Zus. des W. während des 3 Tage dauernden Laufes durch den Kanal erfährt. Es ergab sich, daß der Gehalt des W. an Kalk, Magnesia, H_2SO_4 und organischer Substanz abnimmt, der an Cl dagegen auf unerklärliche Weise zunimmt, und daß die Abnahme und Zunahme

---

[1] J. Pharm. Chim. [6] 14, 294—295. — [2] Analyst 26, 262—268. — [3] Zeitschr. angew. Chem. 14, 57—59 (1901). — [4] Daselbst, S. 31—33.

dieser Stoffe im W. in den verschiedenen Jahreszeiten verschieden ist. Besonders auffällig ist der außerordentliche Mangel an Konstanz in der Zus. des Quellwassers, welches zum größten Teil den Kalkbergen des mittleren Jura der Serra de Santo Antonio entstammt. *Tl.*

F. Parmentier. Über die Konservierung der Mineralwässer [1]. — Girard und Bordas (vgl. S. 221) haben zur Konservierung von Mineralwässern den direkten Flaschenabzug aus der Quelle empfohlen. Der Vf. hat schon früher [2]) ein Verfahren zu diesem Zweck vorgeschlagen, was inzwischen auch praktische Anwendung erfahren hat. Man erhält mit ihm in den Flaschen ein W., welches mit dem der Quelle vollkommen identisch und insbesondere keimfrei ist. *Tl.*

William Ackroyd. Untersuchungen über Moorlandwässer. Teil II. Über den Ursprung des gebundenen Chlors [3]. — Der Vf. hat versucht, den Ursprung des Kochsalzes in dem Wasserreservoir bei Widdop in Yorkshire zu erforschen, welches seine Füllung aus einem salzfreien Landstrich erhält. Er kommt zu folgenden Schlüssen: 1. Das gebundene Cl stammt ganz aus dem Regenwasser. 2. Die Menge des Cl in dem etwa 640,5 Millionen Gallonen fassenden Reservoir beträgt im Jahresdurchschnitt annähernd 1,188 Tle. in 100000 Tln. W. 3. Im Winter übersteigt der Cl-Gehalt in der Regenmenge den Durchschnitt der anderen Jahreszeiten. *Tl.*

Armand Gautier. Ursprung der Schwefelthermalquellen [4]. — Ein kalter Auszug von 1 kg Granitpulver mit 7 l W. lieferte beim Eindampfen zur Trockne, nachdem die durch die Luft-CO_2 ausgeschiedene SiO_2 abfiltriert war, 0,9059 g festen Rückstand, welcher 0,16 g Na_2O, 0,30 g Natriummonosilikat, 0,105 g SO_3, Spuren KOH, etwas $CaSO_4$ und $CaCO_3$, Spuren MgO, Fe_2O_3, Phosphate, Chloride, organische Substanz, aber kein Bor, Br, J und ganz sicher keine löslichen Sulfide enthielt. Dagegen gab bei Luftabschluß mit luftfreiem W. im geschlossenen Rohr auf 250 bis 300° erhitztes Granitpulver Na_2S, Spuren K_2S, Ammoniumsalze, Phosphate, Sulfate, Silikate, etwas CO_2 und N ab, somit sämtliche Bestandteile, welche in einem natürlichen *Schwefelthermalwasser* vorkommen. Ähnlich verhalten sich alle anderen Eruptivgesteine. Da lösliche Sulfide (Na_2S) ursprünglich in dem Gestein nicht enthalten sind, wie es der erste Versuch beweist, müssen sie sich bei der höheren Temperatur und dem höheren Druck gebildet haben. Wie der Vf. früher [5]) gezeigt hat, entstehen beim Erhitzen eines Eruptivgesteins auf Rotglut reduzierende Gase, wie H, CO, CH_4 usw., welche infolge des Druckes nicht völlig entweichen konnten und mit den Aluminiumsilikaten Sulfosilikate und Oxysulfide gebildet haben. Diese Verbb., auch in Hochofenschlacken reichlich anzutreffen, die auch an der Konstitution des *Hauyn*, *Lasurstein* und *Ultramarin* Anteil nehmen, hält der Vf. für die Ursache der in den Thermalquellen enthaltenen Sulfide und hat sie auch künstlich durch Einw. obiger Eruptivgase auf Albitpulver darstellen können. *Tl.*

---

[1]) Compt. rend. **132**, 1590—1591. — [2]) Daselbst **114**, 1363; JB. f. 1892, S. 2684. — [3]) Chem. Soc. J. **79**, 673—674. — [4]) Compt. rend. **132**, 740—746. — [5]) Daselbst, S. 58 u. 189; vgl. diesen JB., S. 12 u. 190.

Léon Ferrer. Analyse der Schwefelwässer von Vernet-les-Bains [1]). — Vf. hat das W. von 8 Quellen von Vernet-les-Bains untersucht. Die gefundenen Daten zeigt folgende Tabelle:

Zus. im Liter	1. Eaux-Bonnes les Commandants	2. Vaporarium	3. Quelle Ursula	4. Quelle Elisa
Alkalität	0,0715 (H_2SO_4)	0,0726	0,0727	0,0637
Na_2S	0,0140	0,0189	0,0156	0,0093
$Na_2S_2O_3$	0,0038	0,0032	0,0048	0,0028
Na-Silikat	0,0278	0,0286	0,0280	0,0218
SiO_2	0,0419	0,0422	0,0418	0,0310
$NaHCO_3$	0,0616	0,0621	0,0608	0,0560
$CaH_2(CO_3)_2$	0,0064	0,0073	0,0076	0,0055
$FeH_2(CO_3)_2$	Spuren	Spuren	Spuren	—
Na_2SO_4	0,0319	0,0327	0,0306	0,0298
K_2SO_4	0,0078	0,0083	0,0053	Spuren
$MgSO_4$	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
NaCl	0,0155	0,0151	0,0136	0,0139
Organische Substanz	0,0120	0,0127	0,0124	—
Trockenrückstand	0,228	0,235	0,229	0,1831
Temperatur etwa	52°	53,4°	41°	31°
Liefert l. W. pro Min. etwa	17	15	7,3	9,8

Zus. im Liter	5. Prinzessinquelle	6. Quelle Saint-Sauveur	7. Parkquelle	8. Quelle la Providence
Alkalität	0,0490	0,0588	0,0686	0,0698
Na_2S	0,0023	0,0132	0,0188	0,0128
Temperatur etwa	10°	30—28°	60,25°	38°
Liefert l. W. pro Min. etwa	0,21	5,7—4,0	131,34	38,68
$Na_2S_2O_3$	—	—	0,0041	0,0056

Tl.

A. Mallat. Notiz über die heißen Mineralquellen von Vichy und des Bassins von Vichy [2]). — Die betreffenden Quellen haben Temperaturen von 34 bis 60,8° und eine Alkalität von 5,78 g im Liter durchschnittlich, ausgedrückt als $NaHCO_3$. Die Brunnen oder Bohrlöcher haben eine Tiefe von 102,36 bis 290 m; teilweise ist dieselbe unbekannt. *Tl.*

Et. Barral. Analyse des Mineralwassers aus der „Cevennesquelle“ in Ucel (Ardèche [3]). — Die Zus. dieser Quelle ist, obgleich nahe bei Vals-les-Bains gelegen, dennoch ganz verschieden von den natriumbicarbonathaltigen Wässern des Beckens von Vals-les-Bains. Sie befindet sich in einer Tiefe von 59,6 m in einem gneis-granitartigen Terrain und liefert in 24 Stdn. 4089 l W. von 16°. Die gefundenen Analysenzahlen geben umgerechnet folgende Gruppierung der festen Bestandteile in 1 l W. (ausgedrückt in Grammen):

[1]) J. Pharm. Chim. [6] **14**, 385—389. — [2]) Daselbst [6] **13**, 515—518. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **25**, 257—259.

SiO_2	0,0166
Suspendiertes Fe_2O_3	0,0013
$FeCO_3$	0,0011
$CaCO_3$	0,3716
$MgCO_3$	0,0090
Na_2CO_3	0,4368
NaCl	0,1224
$MgSO_4$	0,2090
Na_2SO_4	1,0544
K_2SO_4	0,0018
	2,2240

Ferner ist noch die wahrscheinliche Gruppierung der in dem W. ursprünglich vorhandenen Verbb. angegeben. *Tl.*

C. Girard und F. Bordas. Analyse einiger Travertine des Bassins von Vichy [1]). — Die Vff. haben die Travertine (Kalktuff) der Becken von Grande-Grille, Hôpital und Chomel von Vichy untersucht. Die von Grande-Grille und Hôpital bildeten kompakte, dunkelgelbe Massen, abwechslungsweise gelb und ockerfarbig geschichtet, die von Chomel waren gleichmäßig ockerfarbig. Die Analysenzahlen, in die entsprechenden Verbb. umgerechnet, gaben folgendes Resultat:

In 100 Tln. trockener Substanz	Grande-Grille	Hôpital	Chomel
Calciumcarbonat	95,421	97,169	91,709
Magnesiumcarbonat	1,623	1,008	2,098
Natriumcarbonat	0,647	0,355	0,049
Kaliumcarbonat	0,131	0,067	0,025
Manganocarbonat	0,101	0,098	0,105
Ferrocarbonat	0,644	0,472	1,377
Dinatriumphosphat	0,097	0,053	0,190
Aluminiumsulfat	0,429	0,361	0,328
Magnesiumsulfat	fehlt	0,124	fehlt
Ferriarseniat	0,046	Spuren	0,342
Freies oder gebundenes Aluminiumoxyd	0,048	fehlt	0,201
Kieselsäure, SiO_2	0,014	0,005	0,170
In HCl unl. Prodd.	0,658	0,184	1,197
Verlust bei dunkler Rotglut	0,621	0,786	1,897
Kupfer, Baryum, Lithium, Chlor	Spuren	Spuren	Spuren
	100,460	100,682	99,958
Gesamtkohlensäure gefunden	42,936	43,375	42,054
Gesamtkohlensäure berechnet	43,338	43,594	41,861

Die diesem Becken entnommenen Wässer dienen zu Heilzwecken; in ihnen sind alle Elemente enthalten, welche in den analysierten Travertinen vorkommen, nur in geringerer Menge. Wenn es gelänge, durch Flaschenabzug direkt an den Quellen die Ablagerung der medizinisch wichtigen Stoffe, wie der Verbb. des As, Fe, Mn und der Phosphate, zu verhindern, so würde der Gebrauch dieser Wässer wahrscheinlich noch günstigere Heilerfolge zeitigen, zumal die direkten Quellwässer vollkommen bakterienfrei sind. *Tl.*

[1]) Compt. rend. 132, 1423—1426.

W. W. Fisher. Alkalische Wässer aus Kreideformationen [1]. — Während sonst Wässer, welche kalk- oder kreideartigen Böden entstammen, im allgemeinen sehr kalkhaltig sind, ist von den Londoner Brunnenwässern bekannt, daß sie auffallenderweise nur wenig $CaCO_3$, dagegen viel Alkalichloride, -sulfate und -carbonate enthalten, obwohl sie einem kreideartigen Boden entstammen. Dasselbe gilt von den Wässern aus den Kalksteinformationen von Essex, Wokingham und Windsor. So hat z. B. das W. eines Brunnens von Trafalgar Square seit 1857 nahezu folgende Zus.: 100000 Tle. W. enthalten $CaCO_3$ 4,29, $MgCO_3$ 3,15, Na_2CO_3 18,82, Na_2SO_4 28,64, NaCl 27,34, KCl 2,16, Fe_2O_3 und Phosphat 0,40, SiO_2 1,0; zusammen 85,8 Tle. Trockenrückstand bei 100°. Diesen großen Gehalt an Alkalien auf Eindringen von Seewasser zurückzuführen, ist unhaltar; wenn es für W. von Essex zuträfe, könnte es für Londoner W. kaum und für W. von Wokingham erst recht nicht möglich sein, und auch andere Gründe sprechen gegen diese Annahme. Die genannten Orte haben nun aber das Gemeinsame, daß ihr kreideartiger Boden in weitem Umfange von einer undurchlässigen Tonschicht überdeckt ist. Das W. kann deshalb nur am Rande dieser Tonschicht eindringen und muß in dem Kreideboden einen relativ weiten Weg, und zwar unter hohem Drucke, zurücklegen. Eine Probe von solchem Kreideboden aus 500 Fuß Tiefe enthielt 93,90 Proz. $CaCO_3$, 4,20 Proz. SiO_2, 0,50 Proz. Fe_2O_3 (mit P_2O_5), 0,70 Proz. $MgCO_3$, 0,28 Proz. Na_2SO_4, 0,20 Proz. NaCl, 0,03 Proz. Na_2CO_3, ist also bisher von Alkalisalzen nicht gründlich ausgewaschen und bietet dem eindringenden W. zunächst diese ll. Bestandteile zu seiner Sättigung an. Aus durch Tonschichten ungeschützten Kreideböden sind hingegen die Alkalisalze längst ausgewaschen; ihnen entstammende Wässer können daher solche nicht mehr enthalten. *Tl.*

Percy A. E. Richards. Vorkommen von Baryum im Quellwasser von Boston Spa [2]. — Das Vorkommen von Ba in einem natürlichen W. ist eine Seltenheit. Die Quelle von Boston Spa, welche seit 100 Jahren zu Heilzwecken verwendet wird, ist auffallend reich an Ba. Eine Analyse des W. ergab in 100000 Tln. 30,16 Tle. BaO, eine zweite, sechs Monate später ausgeführte 25,81 Tle. BaO, woraus zugleich hervorgeht, daß die Zus. des W. sich nicht unerheblich ändert. Das W. enthält in 100000 Tln. annähernd 41,00 $BaCl_2$, 69,94 $CaCl_2$, 56,91 $MgCl_2$, 1047,59 NaCl, 1,71 KCl, 0,77 NaBr, 25,10 $CaCO_3$, 1,50 $FeCO_3$ und 1,21 Tle. SiO_2; durch spektroskopische Untersuchung wurde die Abwesenheit von Sr festgestellt. Der umgebende Boden besteht aus Sand, Ton und Dolomit, während die Felsen hauptsächlich kalkhaltig sind. Ba ist außerdem nur noch zweimal in natürlichen Wässern gefunden worden; das W. von Llangammarch-Well (England) enthielt 9,45 Tle. und das einer Tiefbohrung bei Ilkeston in Derbyshire (Wales) 38,5 bis 40,7 Tle. $BaCl_2$ auf 100000 Tle. W. *Tl.*

P. Carles. Baryt in sulfathaltigen Mineralwässern [3]. — Vf. hat vor kurzer Zeit in den Mineralwässern von Neris-les-Bains Pb, Cu, Ba, Li, Fluorsilikate und Fluorborate nachgewiesen. Obgleich diese Wässer neben Sulfaten zugleich Alkalicarbonate enthalten, hat man die Existenz

---

[1] Analyst **26**, 202—213. — [2] Daselbst, S. 68—71. — [3] J. Pharm. Chim. [6] **13**, 562—565.

von l. Baryumbicarbonat in Ggw. von Alkalisulfaten bezweifelt, was aber mit dem Berthelotschen Gesetz im Widerspruch stände. Der Vf. hat nun durch direkte Versuche nachgewiesen, daß in Fll., welche überschüssige CO_2 enthielten, l. Baryumbicarbonat in Ggw. von Alkalisulfaten bestehen kann, indem unter dem Einfluß der CO_2 in dem W. eine Zers. des $BaSO_4$ zu Bicarbonat stattfindet, welches dann in Lsg. gehalten wird. Es ist überaus wahrscheinlich, daß die Ggw. l. Bicarbonate von Pb, Sr und Ca in solchen Wässern auf ähnliche Rkk. zurückzuführen ist. *Tl.*

F. Parmentier. Über das in Mineralwässern enthaltene Aluminium [1]). — Die in Mineralwässern enthaltene Tonerde ist oft beträchtlich, so fand Vf. in der Quelle „Puits Chomel" 0,0117 g, in der Quelle „Grande Grille" 0,0075 g Al_2O_3 im Liter. Die seit Anfang des Jahres beobachteten weißen oder ockerfarbigen Flocken in diesen Quellen bestehen aus $CaCO_3$, $MgCO_3$, Al_2O_3 (und Fe_2O_3). Dieselben werden nicht allein durch den Verlust an CO_2, sondern auch durch Eindringen von mit Kalk beladenem W. hervorgerufen. *Tl.*

A. K. Dambergis. Über die Eisenwässer von Cerigo (Griechenland [2]). — Vf. teilt die Analysen von fünf verschiedenen Eisenwässern mit, die von genannter Insel stammen und Fe als kohlensaures Eisen (0,0085 bis 0,0154 g in 1000 ccm) enthalten. Das $FeCO_3$ ist durch Einw. der vorhandenen Erdalkalicarbonate auf ursprünglich vorhandenes $FeSO_4$ entstanden. *Tr.*

A. K. Dambergis. Die Eisenwässer von Tsagesi (Thessalien [3]). — Diese als Heilquellen dienenden Eisenwässer schmecken einerseits tintenhaft, andererseits infolge ihres reichen Gehaltes an CO_2 erfrischend. Das klar ausfließende W. scheidet beim Stehen reichlich $Fe(OH)_3$ ab. Die beiden untersuchten Quellen enthielten 0,0334 bzw. 0,0414 g Eisencarbonat in 1000 ccm. *Tr.*

Letts und John Hawthorne. Über die Absorption von Ammoniak von durch Ulva latissima verunreinigtem Seewasser [4]). — Der Bodenanwuchs gewisser Örtlichkeiten im Meere wird häufig durch Ulva latissima, eine den Chlorophyceen angehörige grüne Alge, verursacht. Die Tatsache, daß dieser Anwuchs sich in einem durch Abwässer verunreinigten Meerwasser schnell vermehrt, ist nach Ansicht des Vfs. durch den NH_3-Gehalt der Abwässer bedingt. Dahin gehende Versuche haben ergeben: Die Absorption von NH_3 durch den Bodenanwuchs geht sehr schnell vor sich; schon nach 5 Stdn. war alles NH_3 absorbiert. Der absorbierte Betrag ist in der ersten Stunde am größten und geht dann schnell zurück. Die Absorption wird durch die Konz. des NH_3 nur wenig beeinflußt. Die Absorption ist in der Dunkelheit eher geringer als bei Tageslicht. Die Wirkungen größeren Flächengehalts des Anwuchses auf die Absorption ist geringer, als allgemein angenommen worden ist. — Daraus ergibt sich, daß es angebracht wäre, die Abwässer zunächst in besonders angelegten Teichen, mit Meerwasser gemischt, durch die Ulva latissima von ihrem NH_3-Gehalt zu befreien und sie erst dann, des Nährstoffes für den Bodenanwuchs beraubt, dem Meere zufließen zu lassen. *Tl.*

---

[1]) Compt. rend. **132**, 1332—1333. — [2]) Pharm. Post **34**, 169. — [3]) Daselbst, S. 249. — [4]) Chem. News **84**, 176—177.

W. E. Ridenour. Die Chemie von Abscheidungen in Dampfkesseln [1]). — Der Vf. teilt diese Abscheidungen in vier Gruppen ein: 1. *Calciumsulfatsteine*, hartes, porzellanartiges Aussehen, das Calciumsulfat ist stets als Anhydrid vorhanden. 2. *Calciumcarbonatsteine*, kristallinische Struktur, meist weich, doch ebenfalls hart, wenn sie auch nur geringe Mengen von MgO, $CaSO_4$ oder SiO_2 enthalten. Das meiste Interesse bieten die 3. *Silikatsteine*, aus Calciumsilikat bestehend; diese bilden sich wahrscheinlich dadurch, daß die im W. vorhandene freie SiO_2 bei lebhaftem Kochen unter Druck auf $CaCO_3$ einwirkt. Diese Ansicht wurde bestätigt durch die Analysen eines W. mit beträchtlichem Gehalt an $CaCO_3$ und eines daraus abgeschiedenen Steines, welcher kein $CaCO_3$ mehr enthielt. 4. *Magnesiasteine*; das Mg ist meist als Oxydhydrat vorhanden, doch kommt es auch als Carbonat vor; zunächst scheint sich $MgCO_3$ abzuscheiden, welches später durch Hitze in Oxydhydrat und selbst in Oxyd übergeführt wird. — In den verschiedenen Teilen ein und desselben Kessels ist die Zus. der aus demselben W. sich bildenden Kesselsteine oft sehr verschieden. *Tl.*

Alexander Katz. Über saure Grubenwässer und deren Verwendung zur Kesselspeisung [2]). — Vf. hat in Gemeinschaft mit Willy Meyer in Kesselspeisewässern aus Braunkohlengruben der Oberlausitz, welche teils unverd., teils nach dem Eindampfen saure Rk. zeigten, 7 bis 27 mg SO_3 und bis 48 mg Fe_2O_3 im Liter gefunden. — An den Nietstellen der verwendeten Kessel zeigten sich eigenartige Korrosionen, die sicher durch das saure Speisewasser hervorgerufen waren. Die freie Säure des Speisewassers vermutet der Vf. aus der Zers. von Eisensulfat entstanden, wofür die Abscheidung von Fe_2O_3 in den Sammelbecken spricht. Das Eisensulfat mag sich durch Oxydation des den Braunkohlen aufgelagerten Pyrits gebildet haben. Auch kann die Zers. des Eisensulfats in den Kesseln unter einem Drucke von 10 atm. stattgefunden haben, da auch im Kesselstein 5,2 bis 13,5 Proz. Fe_2O_3 gefunden wurden. Die Korrosionen glaubt der Vf. auf galvanische Vorgänge zurückführen zu können, da solche in Ggw. verd. Säuren auch bei gleichen Metallen stattfinden, wenn dieselben nur verschieden bearbeitet sind. Zur Beseitigung des Übelstandes wird allgemein ein Zusatz von Soda zum Speisewasser empfohlen, ob mit Erfolg, ist fraglich, weil das entstehende Natriumsulfat unter dem hohen Drucke auch zers. werden kann. Es müssen Versuche angestellt werden, wie sich Salze von organischen wie anorganischen Säuren mit Alkalien, Erden und Metallen bei einem Drucke von 10 bis 12 atm. verhalten. *Tl.*

Samuel Rideal. Die Lüftungsprobe für Kloakenabwässer [3]). — Die Probe besteht in der Bestimmung der Änderung des Gehalts an gelöstem O in solchen Wässern. Sie ist so stark davon abhängig, ob sie in offenen oder geschlossenen Gefäßen, ob sie bei Licht oder im Dunkeln ausgeführt wird, daß einheitliche Vereinbarungen über ihre Ausführung angezeigt erscheinen. Auf Grund einer Reihe von Versuchen empfiehlt der Vf. für die Form der Versuchsgefäße Cylinder von 6 Zoll Höhe und 3 Zoll Weite, etwa 600 ccm haltend, bei welchen Oberfläche und Inhalt

[1]) J. Frankl. Inst. **152**, 113—118. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. **14**, 82—83 (1901). — [3]) Analyst **26**, 197—202.

im Verhältnis von 1 zu 6 stehen. Von ausschlaggebender Bedeutung bleiben einerseits die Organismen des Kloakenwassers und andererseits die des Verdünnungswassers. *Tl.*

F. Wallis Stoddart. Die Brütprobe für abfließende Kloakenabwässer [1]). — Die Probe besteht darin, daß man zunächst bestimmt, wieviel O ein Abwasser in 3 Min. aus $KMnO_4$ absorbiert. Eine mit diesem W. gefüllte Flasche kommt dann bei 80° F 6 bis 7 Tage lang in den Brütofen, und man bestimmt wieder seine Absorptionsfähigkeit für O aus $KMnO_4$ in 3 Min. Die Differenz beider Bestimmungen gibt einen Anhalt für die Beurteilung des Abwassers. Um die Methode zu verbessern, hat der Vf. eine große Anzahl von Versuchen angestellt. Nach diesen soll die Brüttemperatur 37° C und bei sehr lebhafter Fäulnis 27° betragen; die Brütflaschen sollen ganz angefüllt und sehr gut verschlossen werden, wobei Hg-Verschlüsse aber zu vermeiden sind, da Hg angegriffen wird. Der Vf. hat ferner gefunden, daß der O-Abnahme eine Bildung von Sulfiden parallel läuft, und vereinfacht nun die Methode, indem er das $KMnO_4$ durch eine Lsg. von $PbCl_2$ ersetzt, welches sich besser eignet als Bleiacetat. Für praktische Zwecke genügt das Auftreten einer deutlichen Dunkelfärbung in der Probe nach 3- bis 6 tägigem Brüten beim Zusatz einer Lsg. von $PbCl_2$. Diese Probe möchte der Vf. offiziell eingeführt wissen. *Tl.*

Charles Rouchy. Versuche zur Reinigung von Kloakenabwässern mittels der bakteriologischen Methode [2]). — Vf. hat im Laboratorium unter Verwendung von App. aus Glasröhren zur Reinigung von Pariser Kanalwasser nach dem „Septic Tank-Verfahren mit doppelt aërobischer Wirkung“ (System Dibdin-Cameron) Versuche angestellt. Nach 24 stündigem Stehen gelangte das Abwasser in eine zweite Röhre, welche mit kirschgroßen Stücken von Hammerschlag und Schlacken, vermischt mit etwas guter Pflanzenerde, angefüllt war, und nach weiteren 2 Stdn. in eine dritte ähnliche Röhre mit Schlacken von 7 bis 8 mm Korngröße. Nach einem Verlauf von weiteren 2 Stdn. ist die Operation beendet. Das erste 24 stündige Stehenlassen soll Fäulnis des W. und dadurch Zerstörung der vorhandenen Senk- und Schwimmstoffe bewirken; dies tritt tatsächlich ein, denn trotz täglicher Füllung hatte dieses 1 m hohe und 6 cm weite Rohr nach 3 Monaten nur einen Satz von 3 bis 4 cm Dicke abgesetzt. Die Fäulnis wird durch Anaërobien bewirkt, welche unter den ihnen günstigen Vegetationsbedingungen die Absatzstoffe vertilgen. Nach dem Passieren der beiden Filter erhält man ein fast geruchloses, klares, stark opalescierendes W., dessen Gehalt an organischer Substanz und an NH_3 stark abgenommen hat, während dafür Nitrate gebildet worden sind. Die Wirkung des App. ließ aber mit dem Gebrauch nach, schon nach dem dritten Tage konnte eine erhebliche Verschlechterung festgestellt werden. Auch ein längeres Verweilenlassen des W. im App. hatte den entgegengesetzten Erfolg. Erst nach einer gründlichen Durchlüftung des App. mit Hilfe einer Wasserstrahlluftpumpe wurden wieder günstige Ergebnisse erzielt. Es gelingt sogar mit gutem Erfolg, die Aufenthaltsdauer des W. im App. erheblich abzukürzen, besonders wenn die Korngröße der Filterfüllung verringert wird. In der Schlußnote

[1]) Analyst 26, 281—283. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 14, 62—70, 103—107.

gibt der Vf. in Kurven und Tabellen analytische Belege für ungereinigte, sowie für durch Ausfaulung und Filtration durch Koks gereinigte Abwässer. *Tl.*

G. Arth. Beobachtungen über das Wasserstoffsuperoxyd des Handels [1]). — Das Wasserstoffsuperoxyd des Handels ist oft mit Oxalsäure verfälscht. Es gelingt daher nicht, seinen Gehalt an H_2O_2 durch Titration mit $KMnO_4$ zu bestimmen, da Oxalsäure gleichfalls mit $KMnO_4$ reagiert. Man hat deshalb folgendes Verfahren zur Prüfung der Handelsware vorgeschlagen, um Verfälschungen mit Oxalsäure zu entdecken: 100 bis 200 ccm der Probe werden mit dem gleichen Vol. destilliertem W. versetzt, die Fl. mit NH_3 schwach ammoniakalisch gemacht und ein Überschuß von $CaCl_2$-Lsg. zugesetzt. Man filtriert das etwa ausgeschiedene Calciumoxalat ab, wäscht es mit NH_3-haltigem W. so lange aus, bis das mit H_2SO_4 angesäuerte Filtrat eine $KMnO_4$-Lsg. nicht mehr entfärbt, behandelt den Niederschlag von Calciumoxalat mit warmer verd. H_2SO_4 und titriert die Oxalsäure mit $KMnO_4$. Aber auch dieses Verfahren ist nicht einwandfrei, weil der auf Zusatz von $CaCl_2$ entstehende Niederschlag nicht Calciumoxalat zu sein braucht, sondern aus Calciumsuperoxydhydrat, $CaO_2 . 8H_2O$, bestehen kann. Da dies in ammoniakalischem W. nicht ganz unl. ist, gelingt es auch durch das ausgiebigste Auswaschen nicht, ein Filtrat zu erhalten, welches angesäuert $KMnO_4$-Lsg. nicht entfärbt. — Ein mit Oxalsäure oder einem Oxalat verfälschtes H_2O_2 entwickelt ununterbrochen Blasen von O und nimmt in seinem Verbrauch an $KMnO_4$ schnell ab. — Zur eventuellen Titration von H_2O_2 sollte man eine Lsg. verwenden, welche 5,659 g $KMnO_4$ im Liter enthält, wovon dann jedes ccm direkt das Vol. des disponiblen O anzeigt. *Tl.*

Auguste Nicolle. Über die angebliche Verfälschung von Wasserstoffsuperoxyd des Handels mittels Oxalsäure [2]). — Zum Nachweis von Oxalsäure in H_2O_2 empfiehlt der Vf. folgendes Verfahren (vgl. Arth, vorstehendes Referat): Man verdampft 500 ccm der Probe auf dem Sandbade in Ggw. von so viel reinem NaOH, um die Fl. sicher alkalisch zu machen, löst den gut getrockneten Rückstand in zusammen 50 ccm verd. HNO_3 und W., setzt Calciumnitrat oder -chlorid und dann einen beträchtlichen Überschuß NH_3 hinzu, erhitzt und wäscht den entstandenen Niederschlag durch Dekantation gut aus, bis das Waschwasser l. Salze nicht mehr enthält. Der vom W. möglichst befreite Niederschlag wird mit 30 ccm H_2SO_4 (35 bis 40° Bé) auf 50° erhitzt und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum auf dem Sandbade auf etwa 30 ccm eingeengt. Durch Abkühlung scheidet sich daraus etwa vorhandene Oxalsäure ab, die nach Fresenius erkannt werden kann. Nach diesem Verfahren hat der Vf. Oxalsäure in käuflichem H_2O_2 nicht finden können und bestreitet dessen Ggw. in der von Arth beanstandeten Probe, weil die Probe Ca-Salze enthielt und mit l. Oxalaten deshalb eine deutliche Trübung ergab. *Tl.*

D. A. Roche. Über die Auffindung und Bestimmung von Oxalsäure in Wasserstoffsuperoxyd [3]) (vgl. Arth und Nicolle, die vorstehenden Referate). — Vf. bezweifelt die Verfälschung von Wasserstoffsuper-

[1]) Monit. scientif. [4] 15, II, 435—436. — [2]) Daselbst, S. 576. — [3]) Daselbst, S. 694.

oxyd durch Oxalsäure als ganz unzweckmäßig. Man kann auf Oxalsäure prüfen, indem man die Probe, wenn sie sehr sauer ist (entsprechend mehr als 5 g H_2SO_4 im Liter), teilweise mit NH_3 oder Na_2CO_3 neutralisiert, Ammoniumacetat und einige Tropfen einer Lsg. von $CaSO_4$ (Ca-Acetat oder $CaCl_2$) zusetzt. Bei Ggw. von Oxalsäure entsteht eine weiße Trübung. Ist die Probe nicht sauer, so unterläßt man die Neutralisation mit NH_3. Zur Bestimmung der Oxalsäure verd. man die Probe, welche 0,1 bis 0,2 g Oxalsäure enthält, auf etwa 200 ccm, bringt die Acidität der Fl. durch Zusatz von Essigsäure oder von NH_3 auf entsprechend etwa 2 g H_2SO_4 im Liter, fügt 2 g Ammoniumacetat hinzu, erhitzt zum schwachen Sieden und versetzt tropfenweise mit einer Lsg. von Calciumacetat. Nach zwei- bis dreistündigem Absitzen wird die klare Fl. abdekantiert, der Niederschlag auf ein Filter gebracht und mit 70 bis 80° warmer 5%iger H_2SO_4 in das Fällungsgefäß zurückgelöst. Die 70° warme Lsg. wird mit $KMnO_4$ titriert. Für ganz genaue Bestimmungen kann man die Fällung wiederholen, da der Niederschlag von Calciumoxalat H_2O_2 einschließen kann. *Tl.*

G. Bredig. Das Wasserstoffsuperoxyd als Säure[1]). (Nach Versuchen von Calvert.) — Der Beweis, daß H_2O_2 eine Säure ist, folgt aus: 1. Der Verteilungskoëffizient des H_2O_2 gegen Ä. oder Amylalkohol in wäss. Lsg. sinkt enorm, sobald man Alkali hinzusetzt; durch Alkali wird also das H_2O_2 auch in wäss. Lsg. chemisch gebunden. 2. Der Gefrierpunkt von Natronlauge wird durch Zusatz von H_2O_2 nicht erniedrigt. 3. Die Verseifungsgeschwindigkeit des Alkalis für Äthylacetat wird durch Zusatz von H_2O_2 erheblich verringert. 4. Die elektrische Leitfähigkeit der Alkalien wird durch Zusatz von H_2O_2 stark verringert, weil die von diesem gebildeten Anionen langsamer wandern als die Hydroxylionen, welche durch die Salzbildung verschwunden sind. Die Beweglichkeit der Anionen des H_2O_2 berechnet sich zu 45. 5. H_2O_2 bildet ein Anion, welches bei der Elektrolyse in der Richtung des negativen Stromes wandert; dies konnte durch einen Versuch direkt gezeigt werden. — H_2O_2 ist eine schwache, aber ausgeprägte Säure. Seine Salze sind schwach, aber merklich, etwa wie die Hypochlorite, hydrolysiert. Mit HClO hat es Ähnlichkeit, insofern beide durch dieselben Katalysatoren (Pt, Ru, CuO, Kobaltioxyd, MnO_2) unter O-Entw. zers. werden. *Tl.*

Harry Thornton Calvert. Über die Alkalisalze des Hydroperoxyds in wässeriger Lösung[2]). — Kurz zusammengefaßt enthält die Arbeit folgende Ergebnisse: 1. Die Säurefunktion des H_2O_2 ist auf physikalischem Wege nachgewiesen worden. 2. Mit den Alkalihydroxyden bildet H_2O_2 auch in Lsg. Salze, die merklich hydrolysiert sind. Die Hydrolyse kann durch überschüssiges H_2O_2 unter Bildung von sauren Salzen MO_2 zurückgedrängt werden. Ausschüttelversuche zeigten, daß hierbei 1,5 Mol. H_2O_2 auf 1 Äq. Alkali auch in Lsg. gebunden werden. 3. Für sämtliche Alkalimetalle ist durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Parallelismus in der Bildung dieser Salze nachgewiesen worden. 4. Die sauren Alkalisalze MO_2 des H_2O_2 bilden einwertige O-Ionen von der Zus. O_2', eventuell Ionen, welche eine von dieser Zus. nur durch Hydrat-

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 622—624. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 38, 513—542.

gibt der Vf. in Kurven und Tabellen analytische Belege für ungereinigte, sowie für durch Ausfaulung und Filtration durch Koks gereinigte Abwässer. *Tl.*

G. Arth. Beobachtungen über das Wasserstoffsuperoxyd des Handels [1]). — Das Wasserstoffsuperoxyd des Handels ist oft mit Oxalsäure verfälscht. Es gelingt daher nicht, seinen Gehalt an H_2O_2 durch Titration mit $KMnO_4$ zu bestimmen, da Oxalsäure gleichfalls mit $KMnO_4$ reagiert. Man hat deshalb folgendes Verfahren zur Prüfung der Handelsware vorgeschlagen, um Verfälschungen mit Oxalsäure zu entdecken: 100 bis 200 ccm der Probe werden mit dem gleichen Vol. destilliertem W. versetzt, die Fl. mit NH_3 schwach ammoniakalisch gemacht und ein Überschuß von $CaCl_2$-Lsg. zugesetzt. Man filtriert das etwa ausgeschiedene Calciumoxalat ab, wäscht es mit NH_3-haltigem W. so lange aus, bis das mit H_2SO_4 angesäuerte Filtrat eine $KMnO_4$-Lsg. nicht mehr entfärbt, behandelt den Niederschlag von Calciumoxalat mit warmer verd. H_2SO_4 und titriert die Oxalsäure mit $KMnO_4$. Aber auch dieses Verfahren ist nicht einwandfrei, weil der auf Zusatz von $CaCl_2$ entstehende Niederschlag nicht Calciumoxalat zu sein braucht, sondern aus Calciumsuperoxydhydrat, $CaO_2 . 8H_2O$, bestehen kann. Da dies in ammoniakalischem W. nicht ganz unl. ist, gelingt es auch durch das ausgiebigste Auswaschen nicht, ein Filtrat zu erhalten, welches angesäuert $KMnO_4$-Lsg. nicht entfärbt. — Ein mit Oxalsäure oder einem Oxalat verfälschtes H_2O_2 entwickelt ununterbrochen Blasen von O und nimmt in seinem Verbrauch an $KMnO_4$ schnell ab. — Zur eventuellen Titration von H_2O_2 sollte man eine Lsg. verwenden, welche 5,659 g $KMnO_4$ im Liter enthält, wovon dann jedes ccm direkt das Vol. des disponiblen O anzeigt. *Tl.*

Auguste Nicolle. Über die angebliche Verfälschung von Wasserstoffsuperoxyd des Handels mittels Oxalsäure [2]). — Zum Nachweis von Oxalsäure in H_2O_2 empfiehlt der Vf. folgendes Verfahren (vgl. Arth, vorstehendes Referat): Man verdampft 500 ccm der Probe auf dem Sandbade in Ggw. von so viel reinem NaOH, um die Fl. sicher alkalisch zu machen, löst den gut getrockneten Rückstand in zusammen 50 ccm verd. HNO_3 und W., setzt Calciumnitrat oder -chlorid und dann einen beträchtlichen Überschuß NH_3 hinzu, erhitzt und wäscht den entstandenen Niederschlag durch Dekantation gut aus, bis das Waschwasser l. Salze nicht mehr enthält. Der vom W. möglichst befreite Niederschlag wird mit 30 ccm H_2SO_4 (35 bis 40° Bé) auf 50° erhitzt und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum auf dem Sandbade auf etwa 30 ccm eingeengt. Durch Abkühlung scheidet sich daraus etwa vorhandene Oxalsäure ab, die nach Fresenius erkannt werden kann. Nach diesem Verfahren hat der Vf. Oxalsäure in käuflichem H_2O_2 nicht finden können und bestreitet dessen Ggw. in der von Arth beanstandeten Probe, weil die Probe Ca-Salze enthielt und mit l. Oxalaten deshalb eine deutliche Trübung ergab. *Tl.*

D. A. Roche. Über die Auffindung und Bestimmung von Oxalsäure in Wasserstoffsuperoxyd [3]) (vgl. Arth und Nicolle, die vorstehenden Referate). — Vf. bezweifelt die Verfälschung von Wasserstoffsuper-

[1]) Monit. scientif. [4] 15, II, 435—436. — [2]) Daselbst, S. 576. — [3]) Daselbst, S. 694.

oxyd durch Oxalsäure als ganz unzweckmäßig. Man kann auf Oxalsäure prüfen, indem man die Probe, wenn sie sehr sauer ist (entsprechend mehr als 5 g H_2SO_4 im Liter), teilweise mit NH_3 oder Na_2CO_3 neutralisiert, Ammoniumacetat und einige Tropfen einer Lsg. von $CaSO_4$ (Ca-Acetat oder $CaCl_2$) zusetzt. Bei Ggw. von Oxalsäure entsteht eine weiße Trübung. Ist die Probe nicht sauer, so unterläßt man die Neutralisation mit NH_3. Zur Bestimmung der Oxalsäure verd. man die Probe, welche 0,1 bis 0,2 g Oxalsäure enthält, auf etwa 200 ccm, bringt die Acidität der Fl. durch Zusatz von Essigsäure oder von NH_3 auf entsprechend etwa 2 g H_2SO_4 im Liter, fügt 2 g Ammoniumacetat hinzu, erhitzt zum schwachen Sieden und versetzt tropfenweise mit einer Lsg. von Calciumacetat. Nach zwei- bis dreistündigem Absitzen wird die klare Fl. abdekantiert, der Niederschlag auf ein Filter gebracht und mit 70 bis 80° warmer 5%iger H_2SO_4 in das Fällungsgefäß zurückgelöst. Die 70° warme Lsg. wird mit $KMnO_4$ titriert. Für ganz genaue Bestimmungen kann man die Fällung wiederholen, da der Niederschlag von Calciumoxalat H_2O_2 einschließen kann. *Tl.*

G. Bredig. Das Wasserstoffsuperoxyd als Säure[1]). (Nach Versuchen von Calvert.) — Der Beweis, daß H_2O_2 eine Säure ist, folgt aus: 1. Der Verteilungskoëffizient des H_2O_2 gegen Ä. oder Amylalkohol in wäss. Lsg. sinkt enorm, sobald man Alkali hinzusetzt; durch Alkali wird also das H_2O_2 auch in wäss. Lsg. chemisch gebunden. 2. Der Gefrierpunkt von Natronlauge wird durch Zusatz von H_2O_2 nicht erniedrigt. 3. Die Verseifungsgeschwindigkeit des Alkalis für Äthylacetat wird durch Zusatz von H_2O_2 erheblich verringert. 4. Die elektrische Leitfähigkeit der Alkalien wird durch Zusatz von H_2O_2 stark verringert, weil die von diesem gebildeten Anionen langsamer wandern als die Hydroxylionen, welche durch die Salzbildung verschwunden sind. Die Beweglichkeit der Anionen des H_2O_2 berechnet sich zu 45. 5. H_2O_2 bildet ein Anion, welches bei der Elektrolyse in der Richtung des negativen Stromes wandert; dies konnte durch einen Versuch direkt gezeigt werden. — H_2O_2 ist eine schwache, aber ausgeprägte Säure. Seine Salze sind schwach, aber merklich, etwa wie die Hypochlorite, hydrolysiert. Mit HClO hat es Ähnlichkeit, insofern beide durch dieselben Katalysatoren (Pt, Ru, CuO, Kobaltioxyd, MnO_2) unter O-Entw. zers. werden. *Tl.*

Harry Thornton Calvert. Über die Alkalisalze des Hydroperoxyds in wässeriger Lösung[2]). — Kurz zusammengefaßt enthält die Arbeit folgende Ergebnisse: 1. Die Säurefunktion des H_2O_2 ist auf physikalischem Wege nachgewiesen worden. 2. Mit den Alkalihydroxyden bildet H_2O_2 auch in Lsg. Salze, die merklich hydrolysiert sind. Die Hydrolyse kann durch überschüssiges H_2O_2 unter Bildung von sauren Salzen MO_2 zurückgedrängt werden. Ausschüttelversuche zeigten, daß hierbei 1,5 Mol. H_2O_2 auf 1 Äq. Alkali auch in Lsg. gebunden werden. 3. Für sämtliche Alkalimetalle ist durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Parallelismus in der Bildung dieser Salze nachgewiesen worden. 4. Die sauren Alkalisalze MO_2 des H_2O_2 bilden einwertige O-Ionen von der Zus. O_2', eventuell Ionen, welche eine von dieser Zus. nur durch Hydrat-

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 622—624. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 38, 513—542.

gibt der Vf. in Kurven und Tabellen analytische Belege für ungereinigte, sowie für durch Ausfaulung und Filtration durch Koks gereinigte Abwässer. *Tl.*

G. Arth. Beobachtungen über das Wasserstoffsuperoxyd des Handels[1]). — Das Wasserstoffsuperoxyd des Handels ist oft mit Oxalsäure verfälscht. Es gelingt daher nicht, seinen Gehalt an H_2O_2 durch Titration mit $KMnO_4$ zu bestimmen, da Oxalsäure gleichfalls mit $KMnO_4$ reagiert. Man hat deshalb folgendes Verfahren zur Prüfung der Handelsware vorgeschlagen, um Verfälschungen mit Oxalsäure zu entdecken: 100 bis 200 ccm der Probe werden mit dem gleichen Vol. destilliertem W. versetzt, die Fl. mit NH_3 schwach ammoniakalisch gemacht und ein Überschuß von $CaCl_2$-Lsg. zugesetzt. Man filtriert das etwa ausgeschiedene Calciumoxalat ab, wäscht es mit NH_3-haltigem W. so lange aus, bis das mit H_2SO_4 angesäuerte Filtrat eine $KMnO_4$-Lsg. nicht mehr entfärbt, behandelt den Niederschlag von Calciumoxalat mit warmer verd. H_2SO_4 und titriert die Oxalsäure mit $KMnO_4$. Aber auch dieses Verfahren ist nicht einwandfrei, weil der auf Zusatz von $CaCl_2$ entstehende Niederschlag nicht Calciumoxalat zu sein braucht, sondern aus Calciumsuperoxydhydrat, $CaO_2 . 8H_2O$, bestehen kann. Da dies in ammoniakalischem W. nicht ganz unl. ist, gelingt es auch durch das ausgiebigste Auswaschen nicht, ein Filtrat zu erhalten, welches angesäuert $KMnO_4$-Lsg. nicht entfärbt. — Ein mit Oxalsäure oder einem Oxalat verfälschtes H_2O_2 entwickelt ununterbrochen Blasen von O und nimmt in seinem Verbrauch an $KMnO_4$ schnell ab. — Zur eventuellen Titration von H_2O_2 sollte man eine Lsg. verwenden, welche 5,659 g $KMnO_4$ im Liter enthält, wovon dann jedes ccm direkt das Vol. des disponiblen O anzeigt. *Tl.*

Auguste Nicolle. Über die angebliche Verfälschung von Wasserstoffsuperoxyd des Handels mittels Oxalsäure[2]). — Zum Nachweis von Oxalsäure in H_2O_2 empfiehlt der Vf. folgendes Verfahren (vgl. Arth, vorstehendes Referat): Man verdampft 500 ccm der Probe auf dem Sandbade in Ggw. von so viel reinem NaOH, um die Fl. sicher alkalisch zu machen, löst den gut getrockneten Rückstand in zusammen 50 ccm verd. HNO_3 und W., setzt Calciumnitrat oder -chlorid und dann einen beträchtlichen Überschuß NH_3 hinzu, erhitzt und wäscht den entstandenen Niederschlag durch Dekantation gut aus, bis das Waschwasser l. Salze nicht mehr enthält. Der vom W. möglichst befreite Niederschlag wird mit 30 ccm H_2SO_4 (35 bis 40° Bé) auf 50° erhitzt und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum auf dem Sandbade auf etwa 30 ccm eingeengt. Durch Abkühlung scheidet sich daraus etwa vorhandene Oxalsäure ab, die nach Fresenius erkannt werden kann. Nach diesem Verfahren hat der Vf. Oxalsäure in käuflichem H_2O_2 nicht finden können und bestreitet dessen Ggw. in der von Arth beanstandeten Probe, weil die Probe Ca-Salze enthielt und mit l. Oxalaten deshalb eine deutliche Trübung ergab. *Tl.*

D. A. Roche. Über die Auffindung und Bestimmung von Oxalsäure in Wasserstoffsuperoxyd[3]) (vgl. Arth und Nicolle, die vorstehenden Referate). — Vf. bezweifelt die Verfälschung von Wasserstoffsuper-

[1]) Monit. scientif. [4] 15, II, 435—436. — [2]) Daselbst, S. 576. — [3]) Daselbst, S. 694.

oxyd durch Oxalsäure als ganz unzweckmäßig. Man kann auf Oxalsäure prüfen, indem man die Probe, wenn sie sehr sauer ist (entsprechend mehr als 5 g H_2SO_4 im Liter), teilweise mit NH_3 oder Na_2CO_3 neutralisiert, Ammoniumacetat und einige Tropfen einer Lsg. von $CaSO_4$ (Ca-Acetat oder $CaCl_2$) zusetzt. Bei Ggw. von Oxalsäure entsteht eine weiße Trübung. Ist die Probe nicht sauer, so unterläßt man die Neutralisation mit NH_3. Zur Bestimmung der Oxalsäure verd. man die Probe, welche 0,1 bis 0,2 g Oxalsäure enthält, auf etwa 200 ccm, bringt die Acidität der Fl. durch Zusatz von Essigsäure oder von NH_3 auf entsprechend etwa 2 g H_2SO_4 im Liter, fügt 2 g Ammoniumacetat hinzu, erhitzt zum schwachen Sieden und versetzt tropfenweise mit einer Lsg. von Calciumacetat. Nach zwei- bis dreistündigem Absitzen wird die klare Fl. abdekantiert, der Niederschlag auf ein Filter gebracht und mit 70 bis 80° warmer 5%iger H_2SO_4 in das Fällungsgefäß zurückgelöst. Die 70° warme Lsg. wird mit $KMnO_4$ titriert. Für ganz genaue Bestimmungen kann man die Fällung wiederholen, da der Niederschlag von Calciumoxalat H_2O_2 einschließen kann. *Tl.*

G. Bredig. Das Wasserstoffsuperoxyd als Säure[1]). (Nach Versuchen von Calvert.) — Der Beweis, daß H_2O_2 eine Säure ist, folgt aus: 1. Der Verteilungskoëffizient des H_2O_2 gegen Ä. oder Amylalkohol in wäss. Lsg. sinkt enorm, sobald man Alkali hinzusetzt; durch Alkali wird also das H_2O_2 auch in wäss. Lsg. chemisch gebunden. 2. Der Gefrierpunkt von Natronlauge wird durch Zusatz von H_2O_2 nicht erniedrigt. 3. Die Verseifungsgeschwindigkeit des Alkalis für Äthylacetat wird durch Zusatz von H_2O_2 erheblich verringert. 4. Die elektrische Leitfähigkeit der Alkalien wird durch Zusatz von H_2O_2 stark verringert, weil die von diesem gebildeten Anionen langsamer wandern als die Hydroxylionen, welche durch die Salzbildung verschwunden sind. Die Beweglichkeit der Anionen des H_2O_2 berechnet sich zu 45. 5. H_2O_2 bildet ein Anion, welches bei der Elektrolyse in der Richtung des negativen Stromes wandert; dies konnte durch einen Versuch direkt gezeigt werden. — H_2O_2 ist eine schwache, aber ausgeprägte Säure. Seine Salze sind schwach, aber merklich, etwa wie die Hypochlorite, hydrolysiert. Mit HClO hat es Ähnlichkeit, insofern beide durch dieselben Katalysatoren (Pt, Ru, CuO, Kobaltioxyd, MnO_2) unter O-Entw. zers. werden. *Tl.*

Harry Thornton Calvert. Über die Alkalisalze des Hydroperoxyds in wässeriger Lösung[2]). — Kurz zusammengefaßt enthält die Arbeit folgende Ergebnisse: 1. Die Säurefunktion des H_2O_2 ist auf physikalischem Wege nachgewiesen worden. 2. Mit den Alkalihydroxyden bildet H_2O_2 auch in Lsg. Salze, die merklich hydrolysiert sind. Die Hydrolyse kann durch überschüssiges H_2O_2 unter Bildung von sauren Salzen MO_2 zurückgedrängt werden. Ausschüttelversuche zeigten, daß hierbei 1,5 Mol. H_2O_2 auf 1 Äq. Alkali auch in Lsg. gebunden werden. 3. Für sämtliche Alkalimetalle ist durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Parallelismus in der Bildung dieser Salze nachgewiesen worden. 4. Die sauren Alkalisalze MO_2 des H_2O_2 bilden einwertige O-Ionen von der Zus. O_2', eventuell Ionen, welche eine von dieser Zus. nur durch Hydrat-

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 622—624. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 38, 513—542.

gibt der Vf. in Kurven und Tabellen analytische Belege für ungereinigte, sowie für durch Ausfaulung und Filtration durch Koks gereinigte Abwässer. *Tl.*

G. Arth. Beobachtungen über das Wasserstoffsuperoxyd des Handels [1]). — Das Wasserstoffsuperoxyd des Handels ist oft mit Oxalsäure verfälscht. Es gelingt daher nicht, seinen Gehalt an H_2O_2 durch Titration mit $KMnO_4$ zu bestimmen, da Oxalsäure gleichfalls mit $KMnO_4$ reagiert. Man hat deshalb folgendes Verfahren zur Prüfung der Handelsware vorgeschlagen, um Verfälschungen mit Oxalsäure zu entdecken: 100 bis 200 ccm der Probe werden mit dem gleichen Vol. destilliertem W. versetzt, die Fl. mit NH_3 schwach ammoniakalisch gemacht und ein Überschuß von $CaCl_2$-Lsg. zugesetzt. Man filtriert das etwa ausgeschiedene Calciumoxalat ab, wäscht es mit NH_3-haltigem W. so lange aus, bis das mit H_2SO_4 angesäuerte Filtrat eine $KMnO_4$-Lsg. nicht mehr entfärbt, behandelt den Niederschlag von Calciumoxalat mit warmer verd. H_2SO_4 und titriert die Oxalsäure mit $KMnO_4$. Aber auch dieses Verfahren ist nicht einwandfrei, weil der auf Zusatz von $CaCl_2$ entstehende Niederschlag nicht Calciumoxalat zu sein braucht, sondern aus Calciumsuperoxydhydrat, $CaO_2 . 8H_2O$, bestehen kann. Da dies in ammoniakalischem W. nicht ganz unl. ist, gelingt es auch durch das ausgiebigste Auswaschen nicht, ein Filtrat zu erhalten, welches angesäuert $KMnO_4$-Lsg. nicht entfärbt. — Ein mit Oxalsäure oder einem Oxalat verfälschtes H_2O_2 entwickelt ununterbrochen Blasen von O und nimmt in seinem Verbrauch an $KMnO_4$ schnell ab. — Zur eventuellen Titration von H_2O_2 sollte man eine Lsg. verwenden, welche 5,659 g $KMnO_4$ im Liter enthält, wovon dann jedes ccm direkt das Vol. des disponiblen O anzeigt. *Tl.*

Auguste Nicolle. Über die angebliche Verfälschung von Wasserstoffsuperoxyd des Handels mittels Oxalsäure [2]). — Zum Nachweis von Oxalsäure in H_2O_2 empfiehlt der Vf. folgendes Verfahren (vgl. Arth, vorstehendes Referat): Man verdampft 500 ccm der Probe auf dem Sandbade in Ggw. von so viel reinem NaOH, um die Fl. sicher alkalisch zu machen, löst den gut getrockneten Rückstand in zusammen 50 ccm verd. HNO_3 und W., setzt Calciumnitrat oder -chlorid und dann einen beträchtlichen Überschuß NH_3 hinzu, erhitzt und wäscht den entstandenen Niederschlag durch Dekantation gut aus, bis das Waschwasser l. Salze nicht mehr enthält. Der vom W. möglichst befreite Niederschlag wird mit 30 ccm H_2SO_4 (35 bis 40° Bé) auf 50° erhitzt und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum auf dem Sandbade auf etwa 30 ccm eingeengt. Durch Abkühlung scheidet sich daraus etwa vorhandene Oxalsäure ab, die nach Fresenius erkannt werden kann. Nach diesem Verfahren hat der Vf. Oxalsäure in käuflichem H_2O_2 nicht finden können und bestreitet dessen Ggw. in der von Arth beanstandeten Probe, weil die Probe Ca-Salze enthielt und mit l. Oxalaten deshalb eine deutliche Trübung ergab. *Tl.*

D. A. Roche. Über die Auffindung und Bestimmung von Oxalsäure in Wasserstoffsuperoxyd [3]) (vgl. Arth und Nicolle, die vorstehenden Referate). — Vf. bezweifelt die Verfälschung von Wasserstoffsuper-

---

[1]) Monit. scientif. [4] 15, II, 435—436. — [2]) Daselbst, S. 576. — [3]) Daselbst, S. 694.

oxyd durch Oxalsäure als ganz unzweckmäßig. Man kann auf Oxalsäure prüfen, indem man die Probe, wenn sie sehr sauer ist (entsprechend mehr als 5 g H_2SO_4 im Liter), teilweise mit NH_3 oder Na_2CO_3 neutralisiert, Ammoniumacetat und einige Tropfen einer Lsg. von $CaSO_4$ (Ca-Acetat oder $CaCl_2$) zusetzt. Bei Ggw. von Oxalsäure entsteht eine weiße Trübung. Ist die Probe nicht sauer, so unterläßt man die Neutralisation mit NH_3. Zur Bestimmung der Oxalsäure verd. man die Probe, welche 0,1 bis 0,2 g Oxalsäure enthält, auf etwa 200 ccm, bringt die Acidität der Fl. durch Zusatz von Essigsäure oder von NH_3 auf entsprechend etwa 2 g H_2SO_4 im Liter, fügt 2 g Ammoniumacetat hinzu, erhitzt zum schwachen Sieden und versetzt tropfenweise mit einer Lsg. von Calciumacetat. Nach zwei- bis dreistündigem Absitzen wird die klare Fl. abdekantiert, der Niederschlag auf ein Filter gebracht und mit 70 bis 80° warmer 5%iger H_2SO_4 in das Fällungsgefäß zurückgelöst. Die 70° warme Lsg. wird mit $KMnO_4$ titriert. Für ganz genaue Bestimmungen kann man die Fällung wiederholen, da der Niederschlag von Calciumoxalat H_2O_2 einschließen kann. *Tl.*

G. Bredig. Das Wasserstoffsuperoxyd als Säure[1]. (Nach Versuchen von Calvert.) — Der Beweis, daß H_2O_2 eine Säure ist, folgt aus: 1. Der Verteilungskoëffizient des H_2O_2 gegen Ä. oder Amylalkohol in wäss. Lsg. sinkt enorm, sobald man Alkali hinzusetzt; durch Alkali wird also das H_2O_2 auch in wäss. Lsg. chemisch gebunden. 2. Der Gefrierpunkt von Natronlauge wird durch Zusatz von H_2O_2 nicht erniedrigt. 3. Die Verseifungsgeschwindigkeit des Alkalis für Äthylacetat wird durch Zusatz von H_2O_2 erheblich verringert. 4. Die elektrische Leitfähigkeit der Alkalien wird durch Zusatz von H_2O_2 stark verringert, weil die von diesem gebildeten Anionen langsamer wandern als die Hydroxylionen, welche durch die Salzbildung verschwunden sind. Die Beweglichkeit der Anionen des H_2O_2 berechnet sich zu 45. 5. H_2O_2 bildet ein Anion, welches bei der Elektrolyse in der Richtung des negativen Stromes wandert; dies konnte durch einen Versuch direkt gezeigt werden. — H_2O_2 ist eine schwache, aber ausgeprägte Säure. Seine Salze sind schwach, aber merklich, etwa wie die Hypochlorite, hydrolysiert. Mit HClO hat es Ähnlichkeit, insofern beide durch dieselben Katalysatoren (Pt, Ru, CuO, Kobaltioxyd, MnO_2) unter O-Entw. zers. werden. *Tl.*

Harry Thornton Calvert. Über die Alkalisalze des Hydroperoxyds in wässeriger Lösung[2]. — Kurz zusammengefaßt enthält die Arbeit folgende Ergebnisse: 1. Die Säurefunktion des H_2O_2 ist auf physikalischem Wege nachgewiesen worden. 2. Mit den Alkalihydroxyden bildet H_2O_2 auch in Lsg. Salze, die merklich hydrolysiert sind. Die Hydrolyse kann durch überschüssiges H_2O_2 unter Bildung von sauren Salzen MO_2 zurückgedrängt werden. Ausschüttelversuche zeigten, daß hierbei 1,5 Mol. H_2O_2 auf 1 Äq. Alkali auch in Lsg. gebunden werden. 3. Für sämtliche Alkalimetalle ist durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Parallelismus in der Bildung dieser Salze nachgewiesen worden. 4. Die sauren Alkalisalze MO_2 des H_2O_2 bilden einwertige O-Ionen von der Zus. O_2', eventuell Ionen, welche eine von dieser Zus. nur durch Hydrat-

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 622—624. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 38, 513—542.

bildung verschiedene Formel besitzen. 5. Die Wanderung dieses sauren Superoxydanions entgegen der positiven Stromrichtung ist experimentell gezeigt und die Wanderungsgeschwindigkeit dieses Ions zu 48,5 gefunden worden. 6. Die Leitfähigkeit von Alkalisalzlsgg. wird durch Zusatz von H_2O_2 etwas herabgedrückt, aber nicht mehr als durch Zusatz anderer Nichtelektrolyte. Von einer Bildung komplexer, Alkalimetall enthaltender Ionen kann daher nicht die Rede sein. 7. Die Löslichkeit von $KClO_3$ in Lsgg. von H_2O_2 ist bedeutend größer als in W. 8. Die Gefrierpunktsmessungen in dem Gebiet, wo die Hydrolyse der Salze durch Alkaliüberschuß zurückgedrängt wird, machen eine Bildung von zweiwertigen Ionen O_2'' unter diesen Bedingungen wahrscheinlich, worüber weitere Versuche entscheiden müssen. *Tl.*

S. Tanatar. Molekularverbindungen des Wasserstoffsuperoxyds mit Salzen [1]). — Löst man KF in 15%igem H_2O_2, so daß auf 1 Mol. KF 2 Moll. H_2O_2 kommen, verdampft die mit einigen Tropfen HF angesäuerte Lsg. in einer Porzellanschale bei 50°, soweit es ohne Zers. möglich ist, und behandelt sie nach dem Abkühlen im Scheidetrichter mit A., so bilden sich zwei flüssige Schichten, von denen die untere, weiter mit A. behandelt, im Exsiccator harte, große, monokline Nadeln von der *Zus.* $KF + H_2O_2$ abscheidet. Nach dem Trocknen über H_2SO_4 sind die Kristalle bis +70° beständig, ll. in W., aber nicht zerfließlich. Die mit H_2SO_4 versetzte Lsg. entfärbt $KMnO_4$ unter O-Entw. Der bei 110° eintretende Gewichtsverlust entspricht immer dem Verlust an aktivem O, was die Auffassung des Körpers als Doppelverb. bestätigt; zu der gleichen Auffassung gelangt man durch das thermochemische und kryosk. Verhalten des Salzes. Der Teilungskoëffizient des H_2O_2 zwischen Ä. und W. (bei 0,25 bis 0,5 Proz. Gehalt im W.) ist = 0,104, der zwischen 1,5%iger wäss. Lsg. des Körpers und Ä. ist = 0,108. Es können also manche als Peroxyde gehaltene Verbb. mit Kristallwassergehalt eigentlich Mol.-Verbb. mit H_2O_2 vorstellen. — Durch Lösen von Na_2SO_4 in 3%igem H_2O_2, Eindampfen der Lsg. bis zu beginnender Kristallisation, Fällung mit A. und Waschen der Kristalle mit A. und Ä. erhält man nach dem Trocknen über H_2SO_4 die *Verb.* $Na_2SO_4 . 9H_2O . H_2O_2$, nicht so beständig wie $KF . H_2O_2$. — Ähnlich erhält man aus alkalischer $NaNO_3$-Lsg. einen kristallinischen, anscheinend einheitlichen *Körper der Zus.* $NaNO_3 . Na_2O_2 . 8H_2O$, dessen Lösungswärme — 18,720 cal. von der Summe der Lösungswärmen von $NaNO_3$ und von $Na_2O_2, 8H_2O$ — 19,893 nur wenig verschieden ist. *Tl.*

Arthur Marcuse und Richard Wolffenstein. Zur Kenntnis des Wasserstoffsuperoxyds [2]). — Versetzt man 2,5 g $\alpha\alpha'$-Lupetidin, $C_5H_9N . (CH_3)_2$, mit 1,25 g 30%igem reinem Wasserstoffsuperoxyd, so erhält man einen dichten Kristallbrei von $2C_7H_{15}N . H_2O_2$. Aus Ä. umkristallisiert, schm. der Körper bei 69 bis 70°; er ist ein Analogon der Ammoniumverb. $(NH_4)_2O_2 . H_2O_2$ von Melikoff und Pissarjewski [3]), welche indessen nur unter —20° beständig ist. — Daß H_2O_2 als eine Säure zu betrachten ist, hat einer der Vf. schon früher [4]) bewiesen; dem entspricht, daß das Mercksche reine Wasserstoffsuperoxyd sauer reagiert

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 28, 255—257. — [2]) Ber. 34, 2430—2432. — [3]) Daselbst 31, 446; JB. f. 1898, S. 424 u. 425. — [4]) Ber. 27, 3311.

und diese Rk. durch ein indifferentes Mittel, wie z. B. Platinschwamm, verliert. *Tl.*

Arnold Nabl. Über Einwirkung von Hydroperoxyd[1]). — Nach früheren Mitteilungen[2]) des Vfs. reagiert H_2O_2 auf Natriumthiosulfat nach der Gleichung $2Na_2S_2O_3 + (OH)_2 = 2NaOH + Na_2S_4O_6$, wenn das entstehende Alkali immer gleich neutralisiert wird. Läßt man aber H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$ im Verhältnis 1 : 2 aufeinander wirken und neutralisiert das freie Alkali nicht, so bleiben 75 Proz. des angewendeten $Na_2S_2O_3$ unverändert und der Prozeß verläuft nach der Gleichung $16Na_2S_2O_3 + 8(OH)_2 = 12Na_2S_2O_3 + 2Na_2SO_4 + Na_2S_2O_6 + Na_2S_4O_6 + 8H_2O$, wenn Thiosulfat im Überschuß vorhanden ist und nicht erwärmt wird. Auch im zweiten Falle wird zunächst durch Einw. von 1 Mol. H_2O_2 auf 2 Moll. $Na_2S_2O_3$ Tetrathionat und NaOH gebildet, dann aber tritt folgende Rk. ein: $2Na_2S_2O_3 + 7(OH)_2 = 2Na_2SO_4 + H_2S_2O_6 + 6H_2O$, und die hierbei entstehende Dithionsäure neutralisiert das zuerst entstandene NaOH. Wird mit überschüssigem H_2O_2 gearbeitet, so verläuft die Rk. nach folgenden Gleichungen:

$$2Na_2S_2O_3 + 7(OH)_2 = 2Na_2SO_4 + H_2S_2O_6 + 6H_2O$$
$$H_2S_2O_6 + (OH)_2 = 2H_2SO_4$$

und die Summe durch 2 dividiert ist:

$$Na_2S_2O_3 + 4(OH)_2 = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 3H_2O.$$

Um vielleicht eine Darstellungsweise für Baryumdithionat zu finden, untersuchte der Vf. die Einw. von H_2O_2 auf Baryumsulfit. Da sich hierbei die Rkk. $2H_2SO_3 + (OH)_2 = 2H_2O + H_2S_2O_6$ und $H_2S_2O_6 + (OH)_2 = 2H_2SO_4$ fast zu gleicher Zeit abspielen, so sind die Ausbeuten an Dithionat nur sehr geringe. — Um aus diesen Rkk. Schlüsse auf die Wirkungsweise des H_2O_2 ziehen zu können, war es notwendig, festzustellen, ob diesen Salzen mono- oder bimol. Formeln zukämen. Es wurden zu diesem Zwecke die Mol.-Geww. der Salze durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung auf thermoelektrischem Wege nach einem Verfahren bestimmt, welches auf Veranlassung des Vfs. von A. Lampa ausgearbeitet wurde, später veröffentlicht werden wird, und welches auf der Messung der Temperaturdifferenzen zwischen den Gefrierpunkten der Lsg. und des Lösungsmittels beruht. Thermometerablesungen können keinen genügend genauen Wert liefern, um zwischen der mono- und bimol. Formel (158/3 = 52,66 und 316/5 = 63,2) der Salze mit Sicherheit zu entscheiden. Die Ergebnisse sprechen für die monomol. Formel, woraus sich für das Hydroperoxyd die Konstitution als Bihydroxyd, $(OH)_2$, ergibt. Vf. erläutert die Einw. von $(OH)_2$ auf Ag_2O, H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$. Letztere findet wahrscheinlich analog der auf Thiosulfat unter Bildung von überchromsaurem Kalium und nachträglicher Rückbildung von Bichromat statt: $2K_2Cr_2O_7 + (OH)_2 = 2KOH + K_2Cr_4O_{14}$ und $K_2Cr_4O_{14} + 2KOH = 2K_2Cr_2O_7 + H_2O + O$; die freie Überchromsäure müßte demnach die Formel Cr_4O_{13} besitzen. *Tl.*

H. Kastle und Mary E. Clarke. Über die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch verschiedene Substanzen bei hohen Temperaturen[3]). — Beim Erhitzen kleiner Mengen $Cr(OH)_3$ mit 3%igem H_2O_2 in neu-

[1]) Wien. Akad. Ber. **110**, IIb, 663—670. — [2]) Ber. **33**, 3093 u. 3554; vgl. JB. f. 1900, S. 201. — [3]) Amer. Chem. J. **26**, 518—526.

traler und schwach saurer Lsg. wurde eine O-Entw. bemerkt; dies hat die Vff. veranlaßt, die Einw. einer Reihe von anderen Substanzen auf H_2O_2 in der Siedehitze zu erforschen, welche in der Kälte auf H_2O_2 nicht reagieren. Einige dieser Substanzen reagieren bei 100° sehr intensiv auf H_2O_2, bei anderen wieder war kein Einfluß zu erkennen. Die Resultate, die nicht zu einem solchen Ergebnis gekommen sind, um daraus allgemeine Schlüsse über die Ursache der Zers. zu ziehen, sind im Original in Tabellen zusammengestellt. *Tl.*

George E. Hosch. Eine gewichtsanalytische Methode zur Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd [1]). — Alle bisher bekannten Methoden zur Bestimmung von H_2O_2 sind volumetrische und lassen sich in drei Gruppen einteilen: 1. Gasometrische (mit Hilfe von Lunges Nitrometer), 2. jodometrische (H_2O_2 macht aus KJ-Lsg. in Ggw. von H_2SO_4 J frei), 3. oxydimetrische (Zers. von $KMnO_4$ durch H_2O_2 in Ggw. von H_2SO_4). Die letztere ist am meisten zu empfehlen und hat die häufigste Anwendung gefunden. Der Vf. hat bei der Bestimmung des H_2O_2 als H_2O gute Resultate erhalten. Ein Schrötterscher CO_2-Bestimmungsapp. wurde verwendet, dessen Trockenröhre halb mit konz. H_2SO_4 gefüllt, dessen Trichter mit einer Lsg. von $KMnO_4$ (2:100) beschickt wurde; in die Kugel kamen 10 ccm W. und 5 ccm verd. H_2SO_4 (1:5). Der App. wird gewogen und dies nach Zugabe von etwa 1 ccm H_2O_2-Lsg. wiederholt. Man läßt nun von der $KMnO_4$-Lsg. so lange tropfenweise zufließen, bis eine schwach rosa Färbung bestehen bleibt. Nach dem Abkühlen wird der App. wieder gewogen. Da der entstehende O zur Hälfte dem $KMnO_4$ entstammt, so ist der erhaltene Gewichtsverlust durch 2 zu dividieren. Ein überschüssiger Zusatz der Permanganatlsg. ist zu vermeiden. Werden genau die Vorsichtsmaßregeln innegehalten, die bei einer CO_2-Bestimmung in diesem App. erforderlich sind, so gibt das Verfahren nach dem Vf. ausgezeichnete Resultate. *Tl.*

A. Bach. Über höhere Wasserstoffsuperoxyde [2]). — Hierüber ist schon berichtet worden [3]).

William Ramsay. Notiz über die vermutete Bildung eines höheren Wasserstoffoxyds als das Dioxyd [4]). — Bach [5]) hat die Existenz eines höheren Wasserstoffoxyds als H_2O_2 behauptet, weil beim Versetzen eines Gemisches von H_2O_2 und H_2SO_4 mit $KMnO_4$-Lsg. die Menge des entwickelten O stets größer ist, als dem Betrage des verwendeten $KMnO_4$ entspricht. Vgl. dazu die Arbeiten von Armstrong [6]) und Baeyer und Williger [7]). Bach hat bei seiner Rechnung versäumt, die entstehende Überschwefelsäure in Betracht zu ziehen. Der Vf. hat unter anderen folgende Versuche ausgeführt: Setzt man H_2O_2 zu einem Gemisch von $KMnO_4$-Lsg. und H_2SO_4, so erhält man die richtige Menge O; ersetzt man die H_2SO_4 durch Essigsäure, so erhält man immer die gleichen Zahlen, und es ist bei der Verwendung von Essigsäure gleichgültig, in welcher Reihenfolge die Reagenzien zueinander gesetzt werden, weil Essigsäure eine Säure ist, die weder durch $KMnO_4$ angegriffen wird,

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 23, 923—924. — [2]) Arch. ph. nat. [4] 11, 128—141; Monit. scientif. [4] 15, I, 25—28. — [3]) Vgl. JB. f. 1900, S. 203. — [4]) Chem. Soc. J. 79, 1324—1326. — [5]) Ber. 33, 1506; JB. f. 1900, S. 202 u. 203. — [6]) Chem. Soc. Proc. 16, 134. — [7]) Ber. 33, 2488; JB. f. 1900, S. 200.

noch durch H_2O_2 höher oxydiert werden kann. Bachs Versuche erklären sich jetzt folgendermaßen: Beim Zusatz von $KMnO_4$ zu dem Gemisch H_2O_2 und H_2SO_4 glaubte er die Stärke der H_2O_2-Lsg. bestimmt zu haben, während er in Wirklichkeit, entsprechend der Bildung von Überschwefelsäure, zu wenig $KMnO_4$ verbraucht hatte. Mit dieser H_2O_2-Lsg., die in Wirklichkeit mehr H_2O_2 enthielt, als Bach annahm, fand er nun mehr O, als nach seinen Berechnungen entstehen durfte. *Tl.*

Halogene.

Hugo Ditz u. B. H. Margosches. Über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration bei der Einwirkung der Halogenate, speziell des Jodats, auf die Halogenide [1]). — Auf die Oxydierbarkeit der Halogenide durch KJO_3 ist der H-Ionengehalt der Lsg. von Einfluß. Dieser Einfluß wird genauer untersucht. Für Jodide werden als Säuren Essigsäure, Kohlensäure, Borsäure, Carbolsäure, Pikrinsäure verwendet. Bei den H-Ionenkonzz., bei denen die Einw. von Jodat auf Jodid stattfindet, bleiben Bromid und Chlorid unangegriffen. Auf dieses Verhalten läßt sich eine exakte Methode zur Bestimmung von Jodiden neben Bromiden bzw. Chloriden gründen. Es wird weiter die Oxydationsgeschwindigkeit der Halogenide durch Bromate und Chlorate bei verschiedenen Säuremengen erörtert. *Ba.*

Fages. Nachweis von Chloraten und Bromaten mit Hilfe von Strychnin [2]). — Der Nachweis beruht auf der Färbung, welche Strychninnitrat mit Chloraten und Bromaten gibt. Das Reagens muß im Überschuß vorhanden sein. Die Rk. wird verhindert durch Hypochlorite, Chlor, Brom, HCl, Nitrite, viel Chloride; CS_2, Ä., Benzol, Chloroform haben auf die Rotfärbung keinen Einfluß. *Ba.*

Jules Garnier. Über den riechenden, freies Fluor enthaltenden Flußspat von Beaujolais [3]). — Moissan hatte in einem Mineral, dessen Ursprung nicht ermittelt werden konnte, freies Fluor nachgewiesen. Vf. stellt fest, daß es sich um ein von ihm aufgefundenes Mineral handelt, und gibt die genaue Beschreibung des Fundortes. *Ba.*

E. Burk. Quantitative Bestimmung von Fluor in Fluoriden, welche leicht mit Schwefelsäure zersetzt werden können [4]). — Eine Bestimmungsmethode von Hillebrand [5]) wird modifiziert und unter Empfehlung sorgfältiger Einhaltung die genaue Vorschrift angegeben. Der Verlauf ist im wesentlichen folgender. Trockenes, gepulvertes SiO_2 und trockener, gepulverter Flußspat werden bei 120 bis 135° mit konz. H_2SO_4 behandelt und das SiF_4 in eine 10%ige Lsg. von KF geleitet. Ein langsamer Strom trockener Luft durchzieht den App. während der Operation. Das K_2SiF_6 wird mit A. gefällt, durch einen Goochtiegel filtriert, mit A. ausgewaschen und bei 100° getrocknet. *Ba.*

Friedr. Bullnheimer. Über die Fluorbestimmung in Zinkblenden [6]). — Die Methode von Prost und Balthasar [7]) wird nach-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 1082—1091 (1901). — [2]) Ann. Chim. anal. appl. 5, 441—442; Ref. Chem. Centr. 72, I, 202—203. — [3]) Compt. rend. 132, 95—96. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 23, 824—829. — [5]) Bull. of U. S. Geological Survey 176. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 101—104 (1901). — [7]) Sur le dosage du fluor dans les Blendes, Brüssel 1900.

geprüft, und es werden brauchbare Resultate mit ihr erhalten. Das Verfahren von Fresenius[1]) wird modifiziert. Um die Entw. von H_2S und SO_2 zu verhindern, wird ein Oxydationsmittel, Chromsäure, zugefügt in ausreichender Menge, um den Sulfidschwefel zu oxydieren. An dem App. wird eine Veränderung angebracht. Bei einer weiteren Reihe von Fluorbestimmungen wurde die Penfieldsche[2]) Methode angewandt, die einen weniger komplizierten App. erfordert. Hierbei wird das SiF_4 in KCl-Lsg. geleitet, A. hinzugesetzt und die entstandene HCl mit $^1/_{10}$ n-NH_3-Lsg. titriert. *Ba.*

Eug. Prost. Über die Fluorbestimmung in Zinkblenden[3]). — Vf. glaubt, daß die von Bullnheimer[4]) bei der Nachprüfung seiner Methode gefundenen Abweichungen von dem wahren Fluorgehalt größer sind als diejenigen, welche sich bei genauer Einhaltung der von ihm gegebenen Vorschrift erzielen lassen. Er gibt zum Beleg einige von ihm ausgeführte Analysen an. *Ba.*

C. Graebe. Über Darstellung von Chlor aus Natriumchlorat und über Gewinnung von Phosphortrichlorid[5]). — Vf. empfiehlt, bei der Darst. von Cl aus HCl und Chlorat das Kaliumchlorat durch das ll. Natriumchlorat zu ersetzen. Es zeigt sich auch hier, daß der Gehalt des Cl an ClO_2 sehr gering wird, wenn man die Temperatur bis zum Sieden steigert. Um den Rest von ClO_2 (etwa 5 Proz.) zu entfernen, leitet man das Gas durch eine glühende Röhre. Auch durch Waschen mit W. kann man kleine ClO_2-Mengen zurückhalten. — Das Verfahren wird angewendet, um PCl_3 aus rotem Phosphor darzustellen. Die Rk. verläuft ohne Wärmezufuhr. Der Cl-Strom wird unterbrochen, wenn nur noch wenig Phosphor übrig ist; unter dieser Bedingung entsteht nur sehr wenig PCl_5. *Ba.*

J. W. Mellor. Über die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor. Teil I bis III[6]). — Vf. untersucht in zwei verschiedenen App., die beschrieben werden, die bei der Elektrolyse der Salzsäure entwickelten Gase. Er findet, daß sich unter diesen Sauerstoff vorfindet. — Die Löslichkeit von Cl in wäss. Salzsäure wird bestimmt und die Abhängigkeit dieser Löslichkeit von der HCl-Konz. ermittelt. Es zeigt sich, daß die Cl-Löslichkeit mit steigender HCl-Konz. zuerst ab-, dann zunimmt. Der erste Teil der Kurve läßt sich zu einem von Jakowkin[7]) untersuchten Vorgang in Beziehung setzen, der der Gleichung entspricht: $Cl_2Aq \rightleftarrows (HCl + HOCl)Aq$. Der zweite aufsteigende Teil der Kurve scheint von der Bildung einer Verb. HCl_3 herzurühren. *Ba.*

De Forcrand. Bildungswärme des Chlorhydrats[8]). — Le Chatelier[9]) hat die Bildungswärme des Chlorhydrats aus dem Unterschiede der Lösungswärme des Hydrats und des gasförmigen Cl in W. ermittelt. Bei dieser Rechnung läuft ein Fehler unter, denn das Chlorhydrat entsteht als eine gelbe Paste, welche eine beträchtliche Menge ungebundenen W. enthält. Dieses W. löst aber geringe Cl-Mengen, die man in Rechnung ziehen muß. Nach Berücksichtigung der Korrektur

---

[1]) Anleitung zur quantitativen Analyse I, S. 431. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 1882, S. 120. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1901, S. 292—293. — [4]) Siehe voranstehendes Ref. — [5]) Ber. **34**, 645—652. — [6]) Chem. Soc. J. **79**, 216—238. — [7]) Zeitschr. physik. Chem. **29**, 613; JB. f. 1899, S. 401. — [8]) Compt. rend. **133**, 1304—1306. — [9]) Daselbst **101**, 1484; JB. f. 1885, S. 216.

wird die folgende Gleichung erhalten: Cl_2 (gasförmig) + n H_2O (flüssig) = Cl_2, n H_2O (fest) + 18,57 cal. Aus den Dissoziationskurven wird die Bildungswärme des Chlorhydrats zu 18,16 cal. berechnet. *Ba.*

Firma E. de Haën in List vor Hannover. Verfahren zur Gewinnung von chemisch reiner Salzsäure. [D. R.-P. Nr. 121886][1]). — Rohe *Salzsäure* wird in reine HCl mit Hilfe von H_2SO_4 übergeführt, indem man die von As befreite rohe HCl in über den Sdp. derselben erhitzte verd. H_2SO_4 einfließen läßt, wobei reine HCl abdestilliert. Das Verfahren wird in Pb-Behältern ausgeführt. *Gthr.*

C. Scheuer in Linden bei Hannover. Verfahren zur Darstellung schwefelsäurefreier Salzsäure. [D. R.-P. Nr. 123861][2]). — As-haltige oder von As befreite rohe *Salzsäure* von der Konz., welche die zu gewinnende reine Säure haben soll, läßt man in eine über den Sdp. der HCl erhitzte Lsg. von *$MgCl_2$* kontinuierlich einfließen. Hierbei destilliert H_2SO_4-freie HCl ab. *Gthr.*

Richard K. Meade. Methode zur Darstellung von genau $^1/_{10}$-, $^1/_5$- usw. normaler Salz- oder Salpetersäure[3]). — 12,487 g reines $CuSO_4 . 7 H_2O$ werden in 500 ccm H_2O gelöst und unter Benutzung einer Cu-Kathode und einer Pt-Anode mit einem Strom von 1 bis 1,5 Amp. während 6 bis 8 Stunden elektrolysiert. Dann wird die Lsg. in einem Literkolben mit genau 12,215 g $BaCl_2$ versetzt, zu einem Liter aufgefüllt und filtriert. Zur Darst. von HNO_3 wird ebenso verfahren, nur anstatt $BaCl_2$ die äquivalente Menge $Ba(NO_3)_2$ genommen. Die Äquivalenz konnte ziemlich genau getroffen werden, doch empfiehlt es sich in den meisten Fällen, einen kleinen Überschuß des Ba-Salzes anzuwenden. *Ba.*

O. Schmatolla. Der Titer und das spezifische Gewicht der reinen Salzsäure[4]). — In einer tabellarischen Übersicht zeigt Vf. den Einfluß der Verunreinigungen auf den Titer bei einer auf die D. des D.A.B. eingestellten rohen Säure. Die hierbei beobachtete Erscheinung ist weniger dem Fe-Gehalt als den Alkalimetallen des Glases zuzuschreiben, mit dem die Säuren beim Aufbewahren in Berührung sind. Nach Ansicht des Vfs. ist es richtiger, wenn das D.A.B. die so eng begrenzte D. fallen ließe, dagegen bei einem genau begrenzten Titer von 38,5 ccm n-KOH für 5 ccm HCl eine D. 1,124 bis 1,126 fordern würde. *Tr.*

Henry W. Nichols. Ein neuer Nachweis von Chlor bei der Analyse auf trockenem Wege[5]). — Mit einer Lsg. von $CoCl_3$ getränktes Filtrierpapier wird beim Anwärmen blau, Papiere mit $CoBr_3$ und CoJ_3 werden hierbei grün, Papiere mit $Co(NO_3)_3$ dunkelrosa. Die Ggw. von $Co(NO_3)_3$ beeinflußt die Farbenumschläge der Halogenidlsgg. nicht. Hierauf läßt sich ein Nachweis des Cl neben Br und J gründen. Vf. verfährt in der Weise, daß er die Substanz mit $KHSO_4$ schm. und ein mit $Co(NO_3)_2$ befeuchtetes Papier in die sich entwickelnden Dämpfe hineinhält. Bei Ggw. von Cl tritt Blaufärbung, bei Ggw. von Br oder J gelblich grüne Färbung auf; bei Ggw. von Cl und Br beobachtet man zuerst die blaue, dann die grüne Färbung. *Ba.*

---

[1]) Patentbl. **22**, 987. — [2]) Daselbst, S. 1307. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **23**, 343—347. — [4]) Apoth.-Zeitg. **16**, 349. — [5]) Amer. Chem. J. **25**, 315—317.

Otto Schmatolla. Eine Bestimmung von Chlor neben Jod und Brom[1]). — Der vom Vf. eingeschlagene Weg besteht darin, daß Vf. durch gewisse Oxydationsmittel aus Jodiden und Bromiden reines J und Br frei macht, während hierdurch Chloride nicht angegriffen werden. Um z. B. im Jodnatrium (0,05 bis 0,1 g) auf Cl zu prüfen, gibt Vf. 10 g chlorfreies NO_3K und 4 bis 5 g W. hinzu, löst in der Siedehitze und versetzt sd. heiß mit 1 Tropfen konz. H_2SO_4. Das hierdurch frei gemachte Jod wird durch Schütteln und Erhitzen der Fl. entfernt, dann wiederholt man den Zusatz von H_2SO_4, sowie das Sieden unter event. Ersatz des verdampfenden W. so lange, bis Jod nicht mehr frei wird und die Fl. farblos bleibt. Tritt mit Cl-W. und Chlf. keine violette Färbung mehr ein, so prüft man die mit W. verd. Fl. mit $AgNO_3$ auf Cl. Die Methode läßt sich auch quantitativ ausführen. Bedingung für das Gelingen ist, daß Halogensalz zum Nitrat wie 1 : 100 sich verhält, ferner muß die Lsg. die richtige Konz. haben. Letzteres ist dann der Fall, wenn der erste Tropfen H_2SO_4 eine lebhafte Jod- oder Bromentw. hervorruft. Bei Bromiden verwendet man besser 2 Tropfen H_2SO_4. *Tr.*

Meunier. Über die Bestimmung der freien Salzsäure im Magensaft[2]). — Vf. kombiniert zwei Verfahren, welche getrennt gewisse Übelstände besitzen: die Toppfersche Rk. mit Dimethylamidoazobenzol und die Gunzbourgsche mit Phloroglucin-Vanillin. Unter Benutzung des ersten Indicators ermittelt er den ungefähren Wert der HCl-Menge und titriert dann genau mit einer Tüpfelmethode unter Benutzung des zweiten Reagens. *Ba.*

Julius Stieglitz. Über positive und negative Halogenionen[3]). — Vf. hat schon seit längerer Zeit die Annahme vertreten, daß die Halogene positive Ionen zu bilden vermögen. Die Rk. $HOCl + HCl \longrightarrow Cl_2 + H_2O$ wurde als Ionenrk. geschrieben: $HO^- + Cl^+ + HOCl + H^+ + Cl^- \longrightarrow Cl_2 + H_2O$; HOCl wird, wie viele fast neutrale Hydroxyde, als schwache Säure ionisiert in $H^+ + ClO^-$, als noch schwächere Base in $HO^- + Cl^+$. Einen experimentellen Beweis für diese Annahme sieht Vf. in dem Nachweis von Jakowkin[4]), daß die Rk. zwischen H_2O und Cl als eine reversible Ionenrk. betrachtet werden muß. Wenn die Rk., soweit HCl und W. in Betracht kommen, als Ionenrk. angesehen wird, so muß sie auch notwendig eine Ionenrk. sein in bezug auf die unterchlorige Säure (die demnach spurenweise HO^- und Cl^+ liefert) und in bezug auf Chlor (welches teilweise in positive und negative Ionen dissoziiert sein muß). Jakowkin selbst hat diese Schlüsse nicht gezogen. *Ba.*

W. v. Tiesenholt. Über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Metallchloride[5]). — Die Rk. von Cl mit Ätzalkalien ist umkehrbar; es läßt sich nachweisen, daß aus NaCl und HClO NaOH entsteht. Um NaOH nachweisen zu können, muß man Cl und HClO durch Abdampfen entfernen und dann den Indicator hinzufügen. Bei $BaCl_2$ geht die Rk. beim Durchleiten von CO_2 auch ohne Abdampfen vor sich; es scheidet sich aus der zum Sieden erhitzten Lsg. $BaCO_3$ aus. Bei $CaCl_2$ muß man in sehr konz. Lsg. arbeiten, um $Ca(OH)_2$ nachweisen zu können.

[1]) Pharm. Zeitg. 46, 645—646. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 13, 367—369. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 23, 797—799. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 29, 613; JB. für 1899, S. 401. — [5]) J. pr. Chem. [2] 63, 30—40.

Eine quantitative Verfolgung der Rk. ist nicht möglich, weil die für sie einzuhaltenden Bedingungen gleichzeitig für die Entstehung von Chloraten die günstigsten sind, also Chlorat in großer Menge entsteht. — Die Ermittelungen des Vfs. lassen sich auf die Frage der Konstitution des Chlorkalkes anwenden. Die Rk. zwischen Kalk und Cl kann man als umkehrbar auffassen: $2\,Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 \rightleftarrows CaCl_2 + Ca(OCl)_2 + 2\,H_2O$. Durch Einleiten von CO_2 in dieses System müßte alles Cl verdrängt werden. Man kann es als wahrscheinlich ansehen, daß der Vorgang im trockenen Chlorkalk mit dem in wäss. Lsg. analog ist. Man kann hiernach den Chlorkalk auch als ein Gemenge von $CaCl_2$ und $Ca(OCl)_2$ auffassen. *Ba.*

F. Förster. Zur Kenntnis des Überganges der unterchlorigsauren Salze in chlorsaure Salze [1]). — 1. Über die Einw. von freiem Cl auf Hypochlorite. Nach dem Ergebnis früherer Versuche tritt bei Einw. von Cl auf W. ein Gleichgewicht, $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows Cl^- + H^+ + HOCl$, ein, welches bei Herabminderung der H-Ionenkonz. zugunsten der rechten Seite verschoben wird. Beim Einleiten von Cl in eine neutrale Lsg. von Hypochlorit sollte entsprechend der Gleichung $Cl_2 + H_2O + NaOCl = NaCl + 2\,HOCl$ eine Verdoppelung des Hypochloritsauerstoffs eintreten. Im Gegensatz zu früheren Resultaten ergibt sich in der Tat bei verd. Lsgg. eine starke Vermehrung des Hypochloritsauerstoffs, allerdings von nur 80 Proz., weil die HOCl noch vorhandenes Hypochlorit in Chlorat verwandelt. — 2. Über die Einw. von unterchloriger Säure auf Hypochlorite. Diese Einw. entspricht der Gleichung $ClO^- + 2\,HOCl = ClO_3^- + 2\,H^+ + 2\,Cl^-$. Bei diesem langsam verlaufenden Vorgang treffen die neu erzeugten H-Ionen auf unveränderte ClO^--Ionen und geben mit ihnen freie HOCl, so daß die Konz. der HOCl konstant bleibt, während das Hypochlorit sich vermindert. Nach dessen Erschöpfung muß der Vorgang aufhören. Da in der Gleichung ein ClO-Ion vorkommt, muß der Vorgang monomolekular sein. Nach dem Massenwirkungsgesetz müssen die für verschiedene Konzz. der unterchlorigen Säure ermittelten Geschwindigkeitskoëffizienten den Quadraten dieser Konzz. proportional sein. Diese Schlußfolgerungen aus der Gleichung werden durch das Experiment bestätigt. Untersucht wird ferner der Einfluß des Lichtes, der Temperatur und von Neutralsalzen. — Nach Gay-Lussac und Williamson soll die Rk. von HOCl mit Alkalichloriden der Gleichung entsprechen: $NaCl + 6\,HOCl = NaClO_3 + 3\,H_2O + 3\,Cl_2$. Vf. hatte es zunächst für richtiger gehalten, diese Gleichung in Teilvorgänge von Ionenrkk. aufzulösen, kehrt aber wegen gewisser Schwierigkeiten dieser Auffassung dazu zurück, obige Gleichung als geltend anzunehmen. — In einer Nachschrift wendet sich Vf. gegen das Ergebnis von Tiesenholt [2]). Die von diesem beobachtete alkalische Rk., die bei Einw. von HOCl auf NaCl-Lsgg. eintritt, ist nach des Vfs. Meinung hauptsächlich auf die Hydrolyse unterchlorigsaurer Salze zurückzuführen. *Ba.*

A. Reychler. Untersuchungen über die Oxyde des Chlors [3]). — Die Rk. zwischen ClO_2 und KOH verläuft langsam und entspricht der

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 63, 141—166. — [2]) Daselbst, S. 30; vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 25, 659—665.

Gleichung $2ClO_2 + 2KOH = KClO_2 + KClO_3 + H_2O$. Augenblicklich verläuft die Rk. zwischen Na_2O_2 und ClO_2 nach der Gleichung $2ClO_2 + Na_2O_2 = 2NaClO_2 + O_2$. Die Einw. von J auf eine (teilweise zers.) Lsg. von Na_2O_2 wird durch folgende Gleichung formuliert: $Na_2O_2 + J_2 = 2NaJ + O_2$. Daneben verläuft die Rk. $2NaOH + J_2 = NaJ + NaOJ + H_2O$. Cl und Br verhalten sich entsprechend. *Ba.*

A. Reychler. Die Verwendung des Chlordioxyds zur Sterilisierung von Trinkwasser [1]). — A. Bergé hat das ClO_2 zur Sterilisierung von Trinkwasser empfohlen und mitgeteilt, daß durch Behandeln mit Koks der Überschuß von ClO_2, welcher mit KJ Blaufärbung gibt, entfernt werden kann. Vf. läßt, um die Art der Einw. des Koks zu erforschen, ClO_2 auf ein Brunnenwasser von St. Nicolas (Flandern) einwirken, welches an Erdalkalibicarbonat reich ist, und beobachtet die zeitliche Abnahme des ClO_2 bei Ggw. und Abwesenheit von Koks. Er zieht den Schluß, daß Koks wohl auch adsorbierend auf ClO_2 wirkt, aber in der Hauptsache die Rk. zwischen ClO_2 und den Bicarbonaten beschleunigt. *Ba.*

Arthur Michael u. Wallace T. Conn. Über das Verhalten von Jod und Brom gegen Chlorheptoxyd und Überchlorsäure [2]). — Nach Kämmerer sind Br und J imstande, das Cl aus der Überchlorsäure zu vertreiben. Dieser schon aus thermochemischen Gründen unwahrscheinliche Befund wird vom Vf. experimentell widerlegt. Es wird gezeigt, daß aus Chlorheptoxyd und J Jodpentoxyd entsteht. Aus wasserfreier unterchloriger Säure und J entsteht ein Körper von der Formel HJ_7O_3. Die Wiederholung des Versuches von Kämmerer ergibt, daß er aus Überchlorsäure und J Jodsäure erhalten hat. Br bleibt auf Überchlorsäure und Chlorheptoxyd ohne jede Einw. Die Perbromsäure muß als nicht existierend betrachtet werden. *Ba.*

P. Bourcet. Der Ursprung des Jods im Organismus. Biologischer Kreislauf dieses Metalloids [3]). — Vf. hat nachgewiesen, daß das Jod sich im Blut und in fast allen Organen des Menschen findet, daß es durch die Haut, die Haare, den Schweiß beim Manne, bei der Frau auch noch durch das Menstrualblut ausgeschieden wird. Es wird jetzt untersucht, auf welche Weise das Jod in den Körper gelangt. Das Vorkommen des Jods in der Luft, dem Wasser, dem Ackerboden und den Meerespflanzen war bekannt. Vf. weist es nun auch in zahlreichen Landpflanzen, besonders in Wurzeln und Knollen, in Weinen, im Fleisch der Fische nach. Auch Milch und Eier enthalten Jod. Es läßt sich aus diesen Befunden schließen, daß die Pflanzen das Jod aus mit jodhaltigem W. getränktem Boden aufnehmen und es dem Organismus der Pflanzen fressenden Tiere zuführen, die es ihrerseits zu den Fleisch fressenden Tieren gelangen lassen. *Ba.*

Wilhelm Vaubel. Zur Kenntnis des Jods und der Farbe der Jodlösungen [4]). — Festes J überzieht sich in phenolhaltigem W. mit einer Schicht, die wahrscheinlich aus einem Anlagerungsprod. des Phenols an J besteht und das Jod in bezug auf seine Löslichkeit in einen inaktiven Zustand versetzt. — Es wird in zahlreichen Lösungsmitteln die Farbe der J-Lsgg. spektroskopisch untersucht. Folgende Regeln

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 25, 665—669. — [2]) Amer. Chem. J. 25, 89—96. — [3]) Compt. rend. 132, 1364—1366. — [4]) J. pr. Chem. [2] 63, 381—384.

ergeben sich hieraus. In den sog. violetten bzw. den blauroten Lsgg. vermag das J-Mol. dieselben Schwingungen auszuüben wie im dampfförmigen Zustande. Hierzu gehören außer den Lsgg. in CS_2 besonders diejenigen in Kohlenwasserstoffen, sowie fast durchweg in halogenhaltigen Verbb. In verd. Lsg. einen roten, gelben und grünen Streifen, der mit Zunahme der Konz. bis auf Rot zurückgeht, zeigen hauptsächlich O- und N-haltige Verbb., deren Gehalt an diesen Elementen anscheinend dem J-Mol. derartige Schwingungen aufnötigt, daß auch der blaue Streifen absorbiert wird. Hiermit scheint zusammenzuhängen, daß N und O verschiedene Wertigkeiten besitzen und demgemäß Anlagerungsprodd. bilden können, ähnlich wie KJ-Lsg. Konz. H_2SO_4 gibt von 83 Proz. ab violette Färbung, die beim Verdünnen in Gelb übergeht. *Ba.*

Hugh Marshall. Über die Einwirkung von Persulfaten auf Jod[1]). — Die Rk. von KJ mit Kaliumpersulfat wird durch die Gleichung $2KJ + K_2S_2O_8 = J_2 + 2K_2SO_4$ nicht vollständig wiedergegeben, sondern das Persulfat oxydiert das Jod weiter zu Jodsäure. Danach kann eine Methode, wie sie neuerdings empfohlen wurde, das Halogen in organischen Verbb. durch Dest. derselben mit einem Gemisch von H_2SO_4 und Persulfat zu bestimmen, wenigstens für die Jodbestimmung nicht als einwandfrei gelten. *Ba.*

Joh. Pinnow. Die photochemische Zersetzung der Jodwasserstoffsäure, ein Beitrag zur Kenntnis der Sensibilatorenwirkung[2]). — Wenn Lsgg. von KJ und H_2SO_4 im Dunkeln zusammengebracht werden, dann wächst der Oxydationsbetrag der Jodwasserstoffsäure nicht proportional der H_2SO_4-Konz.; im Sonnenlicht besteht Proportionalität zwischen dem in Freiheit gesetzten Jod und der H_2SO_4, vorausgesetzt, daß die KJ-Konz. 1 g pro Liter nicht überschreitet. Der beschleunigende Einfluß des Lichtes ist am deutlichsten in den verd. KJ-Lsgg. Im Dunkeln und im Lichte geht die J-Bildung etwa doppelt so schnell, wenn an die Stelle von H_2SO_4 Salzsäure tritt. Die Oxydation von KJ-Phosphorsäuregemischen wird durch Licht nur wenig beschleunigt. Chinindisulfat hat im allgemeinen, Acridin immer sensibilatorische Wirkung; ein Überschuß von H_2SO_4 vernichtet diese Wirkung. *Ba.*

Karl Garzarolli-Thurnlackh. Zur Kenntnis der Umsetzung zwischen Ozon und Jodkaliumlösungen[3]). — Die Prodd. der Einw. von O_3-haltigem Sauerstoff auf KJ-Lsg. werden der Analyse unterworfen; und zwar bestimmte Vf. die durch CS_2 ausschüttelbare J-Menge, durch Titrieren mit Kaliumarsenit die als Hypojodit oder in anderer Form vorhandene J-Menge und schließlich das gesamte, in freiem und gebundenem Zustande vorhandene J. Es zeigt sich, daß eine konz. Lsg. von KJ 5 Minuten nach der Vermischung mit O_3 freies J, KOH, Hypojodit, Jodat und Perjodat enthält. Das Hypojodit verschwindet nach längerer Zeit vollständig, das Perjodat zum größten Teil, die Menge des Jodats nimmt zu und größere Mengen J und KOH bleiben erhalten Günstigere Bedingungen für die Bildung des Perjodats, aber ungünstigere für die des Hypojodits bestehen beim Einleiten von O_3 in eine KJ-Lsg.

---

[1]) Proc. Roy. Soc. Edinburgh **22**, 388—390; Ref. Chem. Centr. **72**, I, 558. — [2]) Ber. **34**, 2528—2543. — [3]) Wien. Akad. Ber. **110**, IIb, 787—807.

Der wirkliche Nachweis von K- und H-Peroxyd konnte bisher nicht geführt werden. Die bei Einw. von O_3 auf KJ gelegentlich auftretenden Nebel enthalten ein auf Kaliumarsenit einwirkendes Jodoxyd. Bei Einw. von O_3 auf KBr-Lsg. bildet sich Hypobromit und etwas Br; ferner enthält die Lsg. Bromat. *Ba.*

G. Weiss. Jodbestimmung[1]). — Vf. kritisiert die Methode von Pflug, die darin besteht, daß J mit NaOH in NaJ übergeführt, die Lsg. mit HCl angesäuert, mit $FeCl_3$ versetzt, destilliert, das übergehende J in KJ-Lsg. aufgefangen und mit Thiosulfat titriert wird. Dieser Gang hätte nur Sinn, wenn eine Trennung von Cl und Br angestrebt wird; dies läßt sich auf diese Weise aber nicht erreichen. Vf. empfiehlt, mittels Zinkstaub Jodzink zu bilden, die Lsg. mit $FeCl_3$ zu versetzen und dann zu destillieren. *Ba.*

Alexander Scott u. William Arbuckle. Die Darstellung von Jodsäure[2]). — Vff. können die in den „Nouvelles recherches" von Stas befindliche Angabe, daß die bei der Darst. von Jodsäure aus J und HNO_3 erhaltene Ausbeute nur $^1/_4$ des angewandten J entspricht, nicht bestätigen. Sie erhalten bei nicht zu großen J-Mengen die theoretische Ausbeute. Die hierfür verwendeten App. werden beschrieben. *Ba.*

G. Oddo. Über die beiden Formen des Monochlorjods[3]). — Vf. bestimmt kryoskopisch das Mol.-Gew. des stabilen α-Chlorjods in Phosphoroxychlorid und findet einfache Molekülgröße. Derselbe Körper wird sodann als Lösungsmittel benutzt und in ihm die Konstante der Gefrierpunktserniedrigung für Jod und Tetrachlormethan experimentell zu ermitteln gesucht. In Jodlsgg. nähert sich diese Konstante dem aus der Schmelzwärme berechneten Wert mit steigender Konz., in Tetrachlormethanlsgg. mit fallender Konz. Die Versuche, die entsprechenden Daten für das β-Chlorjod zu ermitteln, scheitern an der Instabilität dieses Körpers. Aus der höheren Lage des Smp. der α-Modifikation folgert Vf. aber, daß der β-Verb. ebenfalls das einfache Mol.-Gew. zukommt. *Ba.*

G. Oddo. Über das Jodtrichlorid[4]). — Vf. bestimmt das Mol.-Gew. von JCl_3 in $POCl_3$ und W. In beiden wird ein abnorm niedriger Wert gefunden. Vf. nimmt an, daß es sich um eine elektrolytische Dissoziation handelt, und zwar in die Ionen Cl_2J^+ und Cl^-. Dieses Verhalten ist den vom Vf. studierten Eigenschaften von $FeCl_3$, $AuCl_3$, $PtCl_4$ analog. Eine weitere Analogie liegt in der Bildung von Doppelsalzen mit den Alkalichloriden. In chemischer und physikalischer Beziehung zeigt JCl_3 salzähnliches Verhalten. *Ba.*

Schwefel. Selen. Tellur.

E. Jungfleisch. Die Schwefelindustrie in Sizilien[5]). — Daten über die *sizilianische S-Produktion* und Beschreibung der älteren und neueren Verfahren. *M.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **14**, 355—356 (1901). — [2]) Chem. Soc. J. **79**, 302—303. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **10**, II, 54—58; Gazz. chim. ital. **31**, II, 146—151. — [4]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **10**, II, 116—121; Gazz. chim. ital. **31**, II, 151—158. — [5]) J. Pharm. Chim. [6] **13**, 497—506.

Normann Leonhard. Bemerkung über sublimierten Schwefel[1]). — Der *sublimierte S*, der nach der Brit. Pharm. gegen Lackmus neutral reagieren soll, zeigt stets schwach saure Rk. und gewinnt diese nach längerem Liegen stets wieder, was auf Bildung von H_2SO_4 infolge langsamer Verbrennung zurückzuführen ist. *M.*

Leonh. Wacker. Ventilierter Schwefel (zolfo ventilato[2]). — Der *ventilierte S*, der jetzt vielfach zur Bekämpfung des Oidiums auf Weinblättern angewendet wird, wird aus fein gemahlenem S hergestellt, der der Einw. eines kräftigen Gasstromes unterliegt. Luft ist zum Ventilieren infolge leicht eintretender S-Explosionen zu vermeiden. Zur Feststellung des Feinheitsgrades des ventilierten S wird das „*Chancelrohr*" benutzt, in welches 5 g S gebracht und mit Ä. auf 100 Teilstriche gebracht werden. Nach kräftigem Schütteln wird das Vol. des S abgelesen. Ventilierter S hat 90 bis 95°. *M.*

N. A. Orlow. Ein neuer Fall der Bildung des blauen (oder grünen) Schwefels von Wöhler[3]). — Die blaue Modifikation des S wurde bisher nicht isoliert. Um sie zu erhalten, ging Vf. von folgender Überlegung aus. Während O_2 ein farbloses Gas ist, ist das Ozon, O_3, blau. Folglich muß die blaue Modifikation des S, als Analogon des O, die Formel S_{3m} besitzen, wenn das Mol. des gewöhnlichen S mit S_{2m} bezeichnet wird. Es müßte sich also die blaue (bzw. grüne) Modifikation des S bei der Umsetzung bilden: $(S_2Cl_2)_m + (CdS)_m = (CdCl_2)_m + S_{3m}$. Tatsächlich wurde eine schwarzgrüne S-Modifikation erhalten, als man auf S_2Cl_2 in Bzl.-Lsg. trockenes Bi_2S_3 einwirken ließ. Sie läßt sich unverändert nur unter Bzl. erhalten, sonst verwandelt sie sich in gelben S. Bei der Einw. von S_2Cl_2 auf CdS entsteht ein helleres, malachitgrünes Pulver, in welchem kleine blaue Stückchen wahrnehmbar sind. *Lw.*

N. A. Orlow. Über die Reaktion der Bildung der grünen Schwefelmodifikation[4]). — Die Mitteilung ist eine detailliertere Wiederholung der vorhergehenden Arbeit (vgl. vorstehendes Referat). Wie es scheint, ist es eine Existenzbedingung des grünen S, daß in ihm eine Beimengung eines Metallchlorids enthalten ist. *Lw.*

Heinrich Biltz und Gerhard Preuner. Gasdichtebestimmungen des Schwefels nach dem Dumasschen Verfahren[5]). — Es wurde die *D. des S* bei der Temperatur des sd. S, aber bei verschiedenen Drucken bestimmt. Für Drucke von 14 mm bis 540 mm ergab sich, daß der S nur zweierlei Molekeln besitzt, S_8 und S_2, die unterhalb 850° gemischt auftreten. *M.*

Ch. Malus. Untersuchungen über die Viscosität des Schwefels[6]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre berichtet[7]). *M.*

E. Capmartin. Über eine haltbare Schwefellösung[8]). — Zur Darst. einer *pharmazeutischen Schwefellsg.*, die durch Luft und Feuchtigkeit nicht verändert wird, mischt Vf. 100 g NaSH mit 363 g A. von 95 Proz. und mit 537 g Glycerin vom spez. Gew. 1,242. *M.*

---

[1]) Analyst 26, 319—320. — [2]) Chemikerzeit. 25, 459—460. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 33, 397—399. — [4]) Daselbst, S. 399—403. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 39, 323—341; Wien. Akad. Ber. 110, II b, 567—585; Ber. 34, 2490—2495. — [6]) Ann. chim. phys. [7] 24, 491—574. — [7]) Vgl. JB. f. 1900, S. 213. — [8]) J. Pharm. Chim. [6] 13, 452—454.

H. Pellet. Bestimmung des Schwefels in Pyriten, Schlacken, Brennstoffen usw.[1]. — Vf. schm. 1 g Substanz mit einem Gemisch von 20 g Soda und 10 g Kalisalpeter, löst dann in HCl und fällt mit $BaCl_2$, ohne vorher zur Trockne zu bringen. Zur *Bestimmung des nutzbaren S* röstet er die Kohle und bestimmt die Sulfate im Rückstand. *M.*

F. Mollwo Perkin. Eine einfache Methode zur Darstellung von gesättigten Schwefelwasserstofflösungen oder eines konstanten Gasstromes[2]. — Beschreibung eines App. *M.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Salzen der hydroschwefligen Säure in fester Form. [D. R.-P. Nr. 125303][3]. — Zu dem Verfahren des Hauptpatents [D. R.-P. Nr. 112483][4] werden die dort verwendeten *Alkalihydrosulfite* durch andere l. Salze der hydroschwefligen Säure, wie die *Hydrosulfite des Mg, Zn* und *Cr*, ersetzt. *Gthr.*

Julius Meyer. Über die Bildung der Dithionsäure[5]. — Das bei der Einw. von SO_2 auf Suspensionen von $Fe(OH)_3$ und $Co(OH)_3$ zuerst gebildete Ferri- und Cobaltisulfit zerfällt bald in Ferrosulfit und Ferrodithionat, bzw. in Cobaltosulfit und Cobaltodithionat. Entsprechend bildet sich bei der Einw. von SO_2 auf suspendiertes MnO_2 zuerst Manganisulfit, $Mn_2(SO_3)_3$, während der abgespaltene Sauerstoff die schweflige Säure zu H_2SO_4 oxydiert. Das Manganisulfit zerfällt dann in Manganosulfit und in Manganodithionat. Zum Schluß werden die elektrische Leitfähigkeit und die Gefrierpunktserniedrigungen durch Baryumdithionat angegeben. *M.*

H. C. H. Carpenter. Über die Oxydation der schwefligen Säure zu Dithionsäure durch Metalloxyde[6]. — Läßt man SO_2 auf Suspensionen der Hydroxyde von Fe, Mn und Co einwirken, so erhält man *Dithionsäure*, und zwar liefert Fe eine fast quantitative Ausbeute, Mn und Co weniger und Ni nichts. Die Ausbeute scheint parallel zu laufen der zur Reduktion des Hydroxyds erforderlichen Energiemenge. Die Bildung der Dithionsäure entspricht der Gleichung: $Fe_2(OH)_6 + 3\,SO_2 = FeS_2O_6 + FeSO_3 + 3\,H_2O$. Die Dithionsäure zerfällt nach $FeS_2O_6 = FeSO_4 + SO_2$. *M.*

Edward Divers und Masataka Ogawa. Ammonium- und andere Imidosulfite[7]. — *Ammoniumimidosulfit* erhält man bei der Zers. des Ammoniumamidosulfits, wenn man den Rückstand zur Entfernung der Unreinigkeiten mit 95%igem A. extrahiert und das zurückbleibende Imidosulfit aus 90%igem A. umkristallisiert. Das Salz ist leicht zersetzlich. Durch Einw. auf $BaCl_2$ entsteht *Baryumammoniumimidosulfit*, $Ba(SO_2NHSO_2NH_4)_2$. Aus dem alkoh. Extrakt erhält man eine Verb. $4\,NH_3 . 5\,SO_2$, die mit Ba-Salzen keine Fällung gibt und durch Einw. von KOH NH_3 entwickelt. *M.*

Leonhard Dobbin. Die Umsetzung von Kaliumpermanganat und Alkalithiosulfaten in neutraler Lösung[8]. — Bei der Einw. von $KMnO_4$

[1] Ann. Chim. anal. appl. 6, 281—285; Ref. Chem. Centr. 72, II, 741. — [2] Chem. Soc. Ind. J. 20, 438. — [3] Patentbl. 22, 1544. — [4] Daselbst 21, 1070; JB. f. 1900, S. 214. — [5] Ber. 34, 3606—3610. — [6] Chem. News 84, 287. — [7] Chem. Soc. J. 79, 1099—1103; vgl. auch JB. f. 1900, S. 216 — [8] Chem. Soc. Ind. J. 20, 212—218.

auf neutrale Lsgg. von Alkalithiosulfaten entsteht in der Kälte ein schwarzbrauner flockiger Niederschlag von wechselnder Zus. und eine neutrale Lsg. Die Menge $KMnO_4$, welche zu einer bestimmten Menge gelösten Thiosulfats hinzugefügt werden muß, um bleibende Rötung zu erzielen, ist stets geringer als die theoretische Menge, die nötig ist, um dieses Salz zu Sulfat zu oxydieren, unter der Annahme, daß das $KMnO_4$ nur zu MnO_2 red. wird. Der Niederschlag besteht aus Manganit und enthält stets etwas Mangan in einer niedrigeren Oxydationsstufe als MnO_2. Auch nach dem Auswaschen enthält er Alkali und Mangan in wechselnden Verhältnissen, ebenso Spuren von S-Verbb. Er besitzt die Eigenschaft, verd. Lsg. von $KMnO_4$ langsam zu entfärben. Das Filtrat enthält stets Sulfat und Tetrathionat. Selbst wenn es von Thiosulfat frei ist, entfärbt es infolge der Anwesenheit von Tetrathionat verd. Lsgg. von $KMnO_4$. Das Tetrathionat wird auch durch längeres Kochen nicht zum Sulfat oxydiert. Außer Sulfat und Tetrathionat konnte keine andere S-Verb. nachgewiesen werden. *M.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Apparat zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid. [D. R.-P. Nr. 119059][1]. — Der App. zur Darst. von SO_3 aus SO_2 und O nach dem Kontaktverfahren ist durch die röhrenförmige Ausgestaltung des App. für die Kontaktmasse gekennzeichnet; diese ist in dünnen, getrennten Schichten auf Platten angeordnet. *Gthr.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid. [D. R.-P. Nr. 119505][2]. — Zur Regelung der Temperatur im Kontaktraum werden den dort befindlichen heißen Reaktionsgasen unmittelbar kalte, SO_2-haltige Gase beigemischt. *Gthr.*

Hans Briegleb in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid unter Erhitzung der Kontaktkörper. [D.R.-P. Nr. 121906][3]. — Die Erhitzung der *Kontaktkörper* wird durch Verbrennen von H-freiem festen oder gasförmigen Brennstoff im Kontaktraum selbst bewirkt. *Gthr.*

G. Oddo. Über Schwefelsäureanhydrid und Dischwefelsäureanhydrid[4]. — Vf. bestimmt das Mol.-Gew. der beiden Formen des *Schwefelsäureanhydrids* in Phosphoroxychlorid und findet, daß der bei 13,8° schmelzenden Modifikation das einfache Mol.-Gew. SO_3 zukommt, während die faserige, unschmelzbare Form das doppelte Mol.-Gew. S_2O_6 besitzt. *M.*

Rudolf Schenck. Über das Schwefeltrioxyd[5]. — Das SO_3 tritt in einer asbestartigen Modifikation auf oder in großen, prismatischen Kristallen, die sich leicht in die asbestartige Form umwandeln. Um zu einem Einblick in das gegenseitige Verhältnis dieser beiden Formen zu gelangen, hat Vf. das flüssige SO_3 untersucht. Es ergab sich, daß das flüssige SO_3 bei tieferen Temperaturen einen abnormen Ausdehnungskoëffizienten besitzt, was wahrscheinlich auf Polymerisation zurückzuführen ist. Dies wurde durch eine Mol.-Best. nach Ramsay und Shields

[1]) Patentbl. 22, 534. — [2]) Daselbst, S. 631. — [3]) Daselbst, S. 1060. — [4]) Gazz. chim. ital. 31, I, 158—170; Bull. soc. chim. [3] 25, 897—903; Accad. dei Lincei Rend. [5] 10, II, 207—218. — [5]) Ann. Chem. 316, 1—17.

bestätigt. Die asbestartige feste SO_3-Form soll polymerisierte Moll. enthalten, die prismatische aber einfache. *M.*

H. Wichelhaus. Apparat zu Versuchen mit Schwefeltrioxyd [1]). — App. für Vorlesungszwecke zur Kondensation von SO_3 an einem von innen gekühlten Rohr. *M.*

R. Knietsch. Über die Schwefelsäure und ihre Fabrikation nach dem Kontaktverfahren [2]). — Ausführliche Wiedergabe eines Vortrages. *M.*

Oscar Guttmann. Frühere Darstellung von Schwefel- und Salpetersäure [3]). — Historischer Vortrag. *M.*

Kleuker-Doos. Zur Darstellung der Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren [4]). — Referat über einen Vortrag. *M.*

Th. Meyer. Zur Reform des Bleikammerprozesses [5]). — Vortrag, in welchem auf die Vorteile der *Kühlung beim Kammerbetriebe* verwiesen wird. *M.*

Jean Potut in Paris. Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure. [D. R.-P. Nr. 122920] [6]). — Bei der bisherigen Einführung der zerstäubten HNO_3 in die Bleikammer ist die Mischung der Gase nur unvollständig, die HNO_3 kommt zu früh mit der H_2SO_4 am Boden in Berührung und geht damit für den Oxydationsvorgang verloren. Dies vermeidet man durch Einführen der HNO_3 in das zwischen dem Gloverturm und der nächsten Bleikammer befindliche Verbindungsrohr und durch Zerstäuben mittels eines Dampfstrahls. Nach einem Zusatzpatent [D. R.-P. Nr. 125665] [7]) wird die HNO_3 durch eine *Nitratlsg.* ersetzt. *Gthr.*

Georg Krell in Bruchhausen bei Hüsten i. W. Apparat zur Konzentration von Schwefelsäure. [D. R.-P. Nr. 118880] [8]). — Die Konz. der *Schwefelsäure* erfolgt im Vakuum unter Verwendung eines Bleikonzentrationsrohres, welches eingesetzte Platten enthält, die mit Öffnungen zur Zirkulation der Fl. und zur Kommunikation des Dampfraumes versehen sind. *Gthr.*

L. Kessler in Clermont-Ferrand. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung hoch konzentrierter Schwefelsäure. [D. R.-P. Nr. 122267] [9]). — Das Verfahren besteht darin, daß die Hochkonz. der vorkonz. Säure durch Oberflächenbestrahlung mittels einer auf der Oberseite von Feuergasen bestrichenen Decke bewirkt wird, unterhalb welcher die Säure in geringem Abstande durch eine offene Wanne geführt wird. Der zur Ausführung des Verfahrens dienende App. wird beschrieben. *Gthr.*

The Clayton Aniline Co. Limited in Clayton-Manchester. Verfahren zur kontinuierlichen Konzentration von Schwefelsäure in gußeisernen Gefäßen. [D. R.-P. Nr. 123609] [10]). — Die zu konzentrierende *Schwefelsäure* beliebiger D. läßt man in ununterbrochenem Strome ungefähr auf die Mitte der Oberfläche einer bedeutenden Menge von erhitzter, in einem großen gußeisernen Gefäße befindlicher und nicht unter 90 bis 93 Proz. H_2SO_4 enthaltender Säure fließen und zieht gleichzeitig vom Boden des Gefäßes konz. Säure in solcher Menge ab, daß das Niveau gleich bleibt. *Gthr.*

---

[1]) Ber. 34, 4135. — [2]) Daselbst, S. 4069—4115. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 20, 5—7. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 839—840 (1901). — [5]) Daselbst, S. 1245—1250, 1301. — [6]) Patentbl. 22, 1269. — [7]) Daselbst, S. 1623. — [8]) Daselbst, S. 534; vgl. auch JB. f. 1900, S. 219. — [9]) Patentbl. 22, 1168. — [10]) Daselbst, S. 1306.

Richard K. Meade. Verfahren zur Herstellung von Normal-, $^{1}/_{2}$n-, $^{1}/_{10}$n- usw.-Schwefelsäure von bestimmtem Gehalt[1]). — Die H_2SO_4 wird als $CuSO_4 . 5\,H_2O$ abgewogen. Aus dem gelösten Kupfersulfat wird das Cu hinauselektrolysiert und die freie H_2SO_4 zum erforderlichen Vol. aufgefüllt. *M.*

G. A. Le Roy. Entfärbung der Handelsschwefelsäure[2]). — Um die mehr oder weniger starke *Braunfärbung der H_2SO_4*, welche auf organische Substanzen zurückzuführen ist, zu vernichten, setzt der Vf. geringe Mengen von $KMnO_4$ hinzu. *M.*

D. D. Jackson. Photometrische Bestimmung von Sulfaten[3]). — Zur angenäherten *Bestimmung des Sulfatgehalts* wird die Lsg. mit $BaCl_2$ versetzt und nach kräftigem Schütteln die Höhe der Flüssigkeitssäule gemessen, welche eine Lichtquelle gerade zum Verschwinden bringt. Ist x die Anzahl Gramm SO_3 und y die Höhe der Säule, so ist $x = \frac{0{,}0574}{y + 0{,}1}$. *M.*

H. Moissan und P. Lebeau. Über eine neue gasförmige Verbindung, das Sulfurylfluorid, SO_2F_2[4]). — Das *Sulfurylfluorid* erhält man durch Einw. von Fluor auf SO_2, indem man die Rk. durch einen elektrisch geheizten Draht einleitet. Ebenso bildet sich die Verb. durch Einw. von F auf feuchtes H_2S in Glasgefäßen oder auf trockenes H_2S. Das Sulfurylfluorid ist ein sehr stabiles Gas. Smp. — 120°, Sdp. — 50°. *M.*

Adolf Baeyer und Victor Villiger. Über das Hydrat des Sulfurylchlorids[5]). — *Sulfurylchlorid* bildet, auf Eis gegossen, ein *Hydrat* von campherähnlichem Aussehen, das bei Zimmertemperatur schm. und sich in eiskaltem W. stundenlang hält. Zus.: $SO_2 : Cl : H_2O = 1 : 2{,}024 : 15{,}857$. Da das Hydrat auch in Ggw. von Mononatriumcarbonat erzeugt werden kann, so enthält es kein chemisch gebundenes W. *M.*

G. Carrara. Über das Hydrat des Sulfurylchlorids und über seine unveränderte Lösung in Wasser[6]). — Vf. weist darauf hin, daß er[7]) unter seinen Arbeitsbedingungen kein kristallisiertes Hydrat erhalten konnte. Er weist ferner durch Leitfähigkeitsmessungen nach, daß sich das SO_2Cl_2 nicht unverändert in H_2O auflöst und langsam umsetzt, sondern daß die Umsetzung entgegen den Angaben v. Baeyers und Villigers momentan erfolgen muß. *M.*

Edward Divers und Tamemasa Haga. Nitrilosulfate[8]). — Zur Darst. von *Ammoniumnitrilosulfat*, $N(SO_3NH_4)_3 . 2\,H_2O$, kann man nicht SO_3 auf NH_3 einwirken lassen, sondern muß das Nitrit durch Behandlung mit SO_3 zuerst in das *Hydroximidosulfat* und dann in das Nitril überführen. *Natriumnitrilosulfat* erhält man durch Einleiten von SO_3 in eine möglichst konz. Lsg. von $NaNO_2$ und Na_2CO_3. Durch Einw. dieses Salzes auf $BaCl_2$-Lsg. erhält man einen Niederschlag von *Baryum-* oder *Baryumnatrium-nitrilosulfat.* *M.*

A. Hantzsch und A. Holl. Über das sogenannte Sulfimid[9]). — Bei der Einw. von NH_3 auf SO_2Cl_2 entsteht in erster Linie das *Sulf-*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 23, 12—15. — [2]) Monit. scientif. [4] 15, I, 406. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 23, 799—806. — [4]) Compt. rend. 132, 374—381. — [5]) Ber. 34, 736—738. — [6]) Gazz. chim. ital. 31, I, 450—451. — [7]) Daselbst 24, I, 364; JB. f. 1894, S. 412. — [8]) Chem. Soc. J. 79, 1093—1099. — [9]) Ber. 34, 3430—3445.

amid, $SO_2(NH_2)_2$, das in seinen Eigenschaften dem Harnstoff sehr ähnlich ist. Dem daneben entstehenden *Sulfimid*, dessen elektrochemischem Verhalten die bisher angenommene Formel $SO_2.NH$ nicht entspricht, kommt die dreifache Formel $(SO_2NH)_3$ zu, so daß ein Analogon zur Cyanursäure vorliegt. Das Sulfimid hat den Smp. 165° und ist eine dreibasische Säure, welche Salze und Äther bildet. Der *Trisulfimidmethyläther* liefert bei der Spaltung H_2SO_4 und Methylamin. Vff. geben ausführlich die Darstellungsmethoden des Sulfimids und seiner Derivate. *M.*

A. Bach. Über die Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf trockenes Kaliumpersulfat [1]). — Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind ähnlich denjenigen, die bei der Anwendung wasserhaltiger H_2SO_4 erhalten wurden [2]). *M.*

Adolf Baeyer und Victor Villiger. Über die Sulfomonopersäure (Carosche Säure [3]). — Vff. geben Methoden an, um Überschwefelsäure, *Carosche Säure* und Wasserstoffsuperoxyd nebeneinander zu bestimmen. H_2O_2 läßt sich neben $H_2S_2O_8$ und Caroscher Säure nach der gewöhnlichen Methode durch $KMnO_4$ titrieren. Die Bestimmung der Caroschen Säure neben $H_2S_2O_8$ ist dadurch ermöglicht, daß erstere aus einer angesäuerten Jodkaliumlsg. das Jod außerordentlich viel schneller frei macht als letztere. Auf einen Gehalt an H_2O_2 kann man durch Titanschwefelsäure prüfen, die durch die beiden anderen Stoffe nicht gefärbt wird. Es wurde dann das Verhältnis des aktiven Sauerstoffs in der Caroschen Säure zur Schwefelsäure wie 1:1 festgestellt, so daß ihr die Formel $HO.SO_2.O.OH$ zukommt. *M.*

Charles A. Peters und Seth E. Moody. Bestimmung von Persulfaten [4]). — Vergleichende Untersuchung der Methoden von Le Blanc und Eckhardt, von Grützner, von Mondolfo, von Namias und der Arseniat-Jodidmethode, welche genau, aber weniger einfach als die übrigen ist. *M.*

Ad. Joure. Nachweis von Selen in Schwefelsäure [5]). — *Selen* läßt sich in H_2SO_4 durch Codeïn oder Morphin nur nachweisen, wenn mindestens $^1/_2$ Proz. vorhanden ist. Mit SO_2 kann man noch 0,01 Proz. erkennen. Jedoch darf das Se nicht als H_2SeO_4 vorliegen. Durch Acetylen kann man Se sowohl als SeO_2 wie auch als H_2SeO_4 noch in Verdünnungen von 0,001 Proz. erkennen. *M.*

N. A. Orlow. Über den Selengehalt in Schwefelsäure [6]). — Vf. hat deutsche und russische Schwefelsäuren mit SO_2 auf ihren *Selengehalt* geprüft. Ein Gehalt von 0,3 Proz. Se läßt sofort in der Kälte einen roten Niederschlag, ein Gehalt von 0,03 Proz. Se einen Niederschlag nach einigen Tagen, in der Kälte nach einigen Stunden, auftreten; 0,003 Proz. Se geben zuerst eine schwach rosa Färbung, später einen geringen roten Niederschlag. Die gereinigten deutschen und russischen Schwefelsäuren sind frei von Selen. Die Anwendung von Codeïn zum *Nachweis von Se* ist kaum zu empfehlen. *M.*

F. W. Tunnicliffe und Otto Rosenheim. Selenverbindungen als Ursache von neuen Biervergiftungsfällen [7]). — Der zu Brauerei-

[1]) Ber. 34, 1520—1522. — [2]) Ber. 33, 3111; JB. f. 1900, S. 202 f.; dieser JB., S. 230. — [3]) Ber. 34, 853—862. — [4]) Sill. Amer. J. [4] 12, 367—376. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 25, 489—491. — [6]) Chemikerzeit. 25, 66. — [7]) The Lancet 1901; Ref. Chem. Centr. 72, I, 796.

zwecken verwendete Stärkezucker enthält häufig Selen, das aus der selenreichen englischen H_2SO_4 stammt und sehr giftig ist. Der *Nachweis* gelingt durch die charakteristischen Färbungen, welche Se in einer Lsg. von Codeïn in konz. H_2SO_4 hervorruft. *M.*

Eugène Bloch. Wirkung der Radiumstrahlen auf das Selen [1]). — Ein nach den Angaben von Siemens hergestelltes *Selenelement* besaß im Dunkeln einen Widerstand von 31000 Ohm. Unter der Einw. von schwachem, diffusem Licht sank der Widerstand um 800 bis 1000, von Glühlampenlicht in wenigen Minuten auf 15000 Ohm. Im Dunkeln nahm das Element sehr langsam den ursprünglichen Widerstand wieder an. In einer Entfernung von 1 mm von einem *radiumhaltigen* $BaCO_3$-*Präparat*, dessen Radioaktivität 1000 mal größer als die des Uraniums war und dessen Phosphorescenzlicht durch schwarzes Papier abgeblendet war, sank der Widerstand in 10 Minuten auf 29000 Ohm. Nach Entfernung des Präparats stieg der Widerstand in einer Stunde allmählich um 800 Ohm, ohne nach zwei Stunden den ursprünglichen Wert anzunehmen. Der Widerstand eines zweiten Selenelementes von 654000 Ohm sank in 10 Min. unter der Einw. der Radiumstrahlen auf 640000 Ohm. Hier unterschied sich die Wirkung kaum von der einer sehr schwachen diffusen Lichtquelle. *Gthr.*

A. E. Tutton. Eine vergleichende kristallographische Studie über die Doppelselenate der Reihen $R_2M(SeO_4)_2 . 6H_2O$ — Salze, in denen M Magnesium bedeutet [2]). — Die Schlüsse, welche aus dem Studium der morphologischen und physikalischen Eigenschaften der K-, Rb- und Cs-Salze des obigen Typus gezogen wurden, sind den aus dem Studium der Zinkgruppe [3]) gezogenen ähnlich. Es wurde ein Fortschreiten jeder Eigenschaft in Übereinstimmung mit der Reihenfolge der Atomgewichte der drei Alkalimetalle beobachtet. Die Konstanten des Rb-Salzes liegen also immer zwischen denen der K- und Cs-Salze. Eigentümlich verhält sich die Mg-Gruppe insofern, als die fortschreitende Verminderung der Doppelbrechung im Falle von Cs-Mg-Seleniat zu so großer Annäherung der drei Brechungsindices führt, daß der Körper für jede Lichtwellenlänge bei einer bestimmten Temperatur sich wie ein einachsiger Kristall verhält. *Ba.*

James F. Norris und William A. Kingman. Isomorphismus von Selenaten und Telluraten [4]). — Vff. haben versucht, Selenate und Tellurate von gleichem Kristallwassergehalt zu gewinnen, da diese möglicherweise isomorph sind. Es wurden dargestellt: *Saures Rubidiumtellurat*, $RbHTeO_4 . {}^1/_2 H_2O$, *saures Cäsiumtellurat*, $CsHTeO_4 . {}^1/_2 H_2O$, *saures Rubidiumselenat*, $RbHSeO_4$, *saures Cäsiumselenat*, $CsHSeO_4$, *Rubidiumtellurat*, $Rb_2TeO_4 . 3H_2O$. Mischkristalle konnten nicht erhalten werden. Zur angenäherten *Bestimmung von Selenaten* neben Telluraten kochen Vff. die Mischung mit konz. HCl und geben eine konz. Lsg. von JK hinzu, wodurch nur Se ausfällt. *M.*

L. M. Dennis und O. W. Brown. Kaliumperselenat [5]). — Bei der Elektrolyse einer konz. K_2SeO_4-Lsg., die etwas freie H_2SeO_4 enthält,

[1]) Compt. rend. **132**, 914—915. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. **68**, 322—323. — [3]) Vgl. JB. f. 1900, S. 225. — [4]) Amer. Chem. J. **26**, 318—324; vgl. auch JB. f. 1900, S. 224. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. **23**, 358—359.

fällt bei 2,5 bis 3 Amp. und 4° an der Anode ein Gemisch von *Kaliumperselenat* und Selenat aus. Die wäss. Lsg. entwickelt beim Erwärmen Sauerstoff. *M.*

Edward Matthey. Darstellung großer Mengen Tellur [1]). — Vf. hat aus 321 Tonnen Wismuterz 26 kg Te dargestellt und gibt eine Beschreibung des Verfahrens. *M.*

Paul Köthner. Das reine Tellur und sein Atomgewicht [2]). — Das *ultraviolette Spektrum des Tellurs* bietet sichere Anhaltspunkte für die Beurteilung des Reinheitsgrades dieses Elementes. Mit Hilfe der Spektralanalyse konnte nachgewiesen werden, daß vielleicht alle bisher zu Atomgewichtsbestimmungen verwendeten Präparate nicht ganz frei von Verunreinigungen waren. Diese Verunreinigungen können allerdings auf chemischem Wege nicht nachgewiesen werden, weil das Te mit ihnen die verschiedenartigsten Prozesse durchlaufen kann, ohne sich von seinen Begleitern zu trennen. Als sicherstes Reinigungsverfahren wurde die Dest. im Vakuum erkannt und darauf folgende Überführung in das basische Nitrat. Da das Te in dieser Form mit einiger Mühe in großer Reinheit und in konstanter Zusammensetzung erhalten werden kann, wurde es so zu Atomgewichtsbestimmungen verwendet. Te = 126,7 (H = 1, O = 15,88). *M.*

Giovanni Pellini. Untersuchungen über das Atomgewicht des Tellurs [3]). — Um das Te von noch unbekannten Elementen mit höheren Atomgeww. zu reinigen, führt Vf. dasselbe in *Diphenyltellurid* und in *Diphenyltelluriddibromid* über, die er der fraktionierten Dest. bzw. Kristallisation unterwirft. Mit diesem gereinigten Te wurden Atomgewichtsbestimmungen vorgenommen. Bei der Überführung von Te in TeO_2 ergab sich 127,65, bei der Reduktion von TeO_2 in Te 127,62, so daß also das Atomgew. des Jods sicher kleiner ist als dasjenige des Te. *M.*

Dm. Beljankin. Über die Allotropie des Tellurs [4]). — Vf. fand, daß das Te, welches aus alkalischer Lsg. gefällt wird und welches nach Berthelot eine amorphe Modifikation darstellt, in der Tat aus mikroskopischen Rhomboëdern besteht. Es wurden folgende DD. gefunden: 1. für das amorphe Te, welches aus saurer Lsg. durch SO_2 gefällt wird, D. 5,973 bis 6,081; erwärmt man es bis zu 430°, so wird D. = 6,036 bis 6,201; 2. für das geschmolzene und langsam abgekühlte Te D. 6,298 bis 6,381; nach dem Erhitzen auf 430° ist D. = 6,291 bis 6,336; 3. für das aus alkalischer Lsg. gefällte Te D. 6,072 bis 6,213; nach dem Erwärmen auf 430° ist D. = 6,061 bis 6,158; 4. für das geschmolzene und schnell abgekühlte Te ist D. 6,099 bis 6,223. *Lw.*

A. Gutbier. Über eine neue gewichtsanalytische Bestimmungsmethode des Tellurs [5]). — Vf. red. die Tellursäure durch Hydrazinhydrat oder seine Salze zu elementarem Tellur. *M.*

O. Brunck. Die Kristallform der Tellursäure [6]). — Es wird auf Grund einer Untersuchung von A. Weisbach bestätigt, daß die wasserhaltige Tellursäure hexagonal kristallisiert. *M.*

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 68, 161—163. — [2]) Ann. Chem. 319, 1—58. — [3]) Ber. 34, 3807—3810. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. 33, 670—676. — [5]) Ber. 34, 2724—2726. — [6]) Daselbst, S. 2735—2736.

A. Gutbier. Studien über das Tellur [1]). — Es ist zu empfehlen, das ungarische Rohtellur nicht als solches auf Tellursäure zu verarbeiten, sondern das Te erst aus dem rohen Prod. abzuscheiden. Die Methode, die Tellursäure in Gestalt ihres Ba-Salzes abzuscheiden, ist zu verwerfen. Die von Berzelius beschriebene Säure H_2TeO_4 existiert nicht; sie ist ein Gemenge von H_6TeO_6 mit TeO_3, öfters mit TeO_2 verunreinigt. Die *Tellursäure* gibt beim Erhitzen bis auf 145° H_2O ab; der hierbei erreichte Gewichtsverlust entspricht jedoch nicht dem für $2H_2O$ berechneten. Über diese Temperatur erhitzt, gibt die Säure gleichzeitig mit dem letzten Anteil des W. schon Sauerstoff ab. Die Tellursäure ist dimorph und kristallisiert sowohl regulär wie auch hexagonal-rhomboëdrisch. Aus Leitfähigkeitsbestimmungen ergibt sich, daß die Tellursäure eine schwache Säure ist, die mit H_2S und HCN auf gleicher Stufe steht. Die für die Leitfähigkeit des neutralen Kaliumtellurats gefundenen Zahlenwerte zeigen ebenfalls einen erheblichen Unterschied von den anderen Säuren der Schwefelgruppe. In ihrem Verhalten bei der Titration mittels Indicatoren ist die Tellursäure ein völliges Analogon zum SO_2. Aus Gefrierpunktsbestimmungen ergibt sich, daß die Tellursäure ein Nichtelektrolyt ist. Ferner kommt ihr nicht die Konstitutionsformel $H_2TeO_4 + 2H_2O$ zu, sondern H_6TeO_6. *M.*

F. Mylius. Tellursäure und Allotellursäure. Studien über die Löslichkeit der Salze. VII [2]). — Außer dem normalen Natriumtellurat, $Na_2TeO_4 . 2H_2O$, existieren noch die Salze $Na_2TeO_4 . 4H_2O$ und $Na_4TeO_5 . 8H_2O$. Ein Li-Salz, $Li_4TeO_5 . aq$, konnte ebenfalls erhalten werden. Da auch ein Salz, Ag_6TeO_6, existiert, so muß man die Tellursäure als sechsbasisch, H_6TeO_6, betrachten. Neben dieser Tellursäure, $H_2TeO_4 . 2H_2O$, tritt bei tieferen Temperaturen noch ein Hexahydrat auf. Die Löslichkeitskurven beider Modifikationen schneiden sich bei 10°. Eine dritte Form der Tellursäure ist langsam löslich. Ferner treten gelbe, anhydrische Modifikationen auf. Durch Erwärmen von konz. Tellursäurelsgg. bildet sich die *Allotellursäure*, die sich zu der bekannten Tellursäure verhält, wie die Metaphosphorsäure zur Phosphorsäure. Die Allotellursäure ist eine stärkere Säure als die Tellursäure und unterscheidet sich durch mehrere Rkk. von ihr. *M.*

R. F. Weinland und H. Prause. Über Verbindungen der Tellursäure mit Jodaten, Phosphaten und Arsenaten [3]). — Die Jodatverbb. sind schon erwähnt worden [4]). Tellurphosphate: *Kaliumtellurdiphosphat*, P_2O_5, TeO_3, 1,5 K_2O, 4,5 bzw. 17,5 H_2O; *Rubidiumtellurdiphosphat*, P_2O_5, TeO_3, 1,5 Rb_2O, 4,5 H_2O; *Natriumtellurmonophosphat*, P_2O_5, 2 TeO_3, 2 Na_2O, 9 H_2O; *Ammoniumtellurdiphosphat*, P_2O_5, TeO_3, 2 $(NH_4)_2O$, 4 H_2O; *Ammoniumtellurtriphosphat*, 3 P_2O_5, 2 TeO_3, 4 $(NH_4)_2O$, 11 H_2O. Tellurarsenate: *Natriumtellurmonoarsenat*, As_2O_5, 2 TeO_3, 2 Na_2O, 9 H_2O; *Ammoniumtellurdiarsenat*, As_2O_5, TeO_3, 2 $(NH_4)_2O$, 4 H_2O; *Ammoniumtellurtriarsenat*, 3 As_2O_5, 2 TeO_3, 4 $(NH_4)_2O$, 11 H_2O. Die Vff. erörtern zum Schluß einige unwahrscheinliche Konstitutionsformeln dieser Salze. *M.*

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 29, 22—35; Ber. 34, 2114—2115. — [2]) Ber. 34, 2208—2220. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 28, 45—70. — [4]) Ber. 33, 1015; JB. f. 1900, S. 226.

Stickstoff. Argongruppe.

Volkmar Kohlschütter. Über das Vorkommen von Stickstoff und Helium in Uranmineralien[1]). — Vf. versucht die Frage zu entscheiden, in welcher Form Stickstoff und Helium in den Uranmineralien gebunden sind. Die auf Grund gewisser Untersuchungen und Tatsachen naheliegende Möglichkeit, daß die Gase an die in den Gas liefernden Mineralien enthaltenen Metalle Uran und Thorium gebunden seien, wird experimentell untersucht. Für den Stickstoff läßt sich feststellen, daß aus ihm und den genannten Metallen im Entstehungszustande Nitride sich herstellen lassen, die in ihrem chemischen Verhalten den vermuteten Thorium- und Uranverbindungen der Mineralien entsprechen. Ihre Zus. ist M_3N_4. Der N wird durch oxydierende Substanzen als NO leicht, als NH_3 nur beim Schmelzen mit Alkali abgespalten. Die Annahme einer endothermen Heliumverbindung in den Mineralien findet durch die Versuche des Vfs. keine Stütze, denn es gelingt nicht, Uran in statu nascendi mit Helium zu verbinden, ebensowenig wie an von He befreiten Samarskit wiederum Helium zu binden. Die Prüfung auf etwaige Bindung von He im einen oder anderen Falle geschieht in sorgfältigster Weise auf spektralanalytischem Wege. *Wg.*

Armand Gautier. Über die Existenz von Stickstoff-, Argon-, Arsen- und Jodverbindungen in kristallinischen Gesteinsarten[2]). — Da Thermalquellen außer den löslichen Sulfiden (Schwefelquellen) häufig auch Ammoniumsalze, Jodide und Arsenide enthalten und freien N und Argon abgeben, so war das Vorhandensein dieser Stoffe in den Gesteinsarten anzunehmen, welche diese Quellen durchsetzen. Der ammoniakalische Stickstoff wurde durch Behandeln des Gesteinspulvers bei 100° mit sirupartiger PO_4H_3 erhalten und nach Boussingault bestimmt. Beim Erwärmen mit Säuren entweicht ein Teil des elementaren N. Dieser und Argon wurden durch Glühen im Vakuum ausgetrieben. Letzteres macht den 40. bis 100. Tl. des Gesamtgases aus. Aus den Versuchen zur Isolierung und Bestimmung des Jod ergibt sich, daß es an kein besonderes Mineral gebunden ist, sondern als Verunreinigung im ganzen Gestein gefunden wird. Arsen wurde in Granitarten und im Basalt gefunden. Die Ergebnisse gestatten einen tiefen Einblick in die Entstehungsweise der vulkanischen Gase, der schwefel- und carbonathaltigen Massen und die Entstehungsmöglichkeit des organischen Lebens auf der Erde überhaupt. *Wg.*

J. Mai. Über Stickstoffgewinnung aus Ammoniumnitrat[3]). — Zur Darst. größerer Mengen N_2O sollte das Ammonnitrat in einem hochsiedenden Lösungsmittel erhitzt werden, um die beim trockenen Erhitzen leicht auftretenden Explosionen zu vermeiden. Bei Anwendung von Glycerin als Lösungsmittel ergab sich jedoch eine fast quantitative Ausbeute an N neben Spuren von CO_2 und Pyridinbasen. Starkes Schäumen läßt sich durch Zusatz von einigen Tropfen konz. H_2SO_4 vermeiden. Das Glycerin geht wahrscheinlich in der Hauptsache in Glycerinsäure über unter Reduktion des Nitrats zu N. *Wg.*

---

[1]) Ann. Chem. 317, 158—189. — [2]) Compt. rend. 132, 932—938. — [3]) Ber. 34, 3805—3806.

A. Scott. Ammoniumbromid und das Atomgewicht des Stickstoffs [1]). — Bei einer Untersuchung über das Verhältnis von Stickstoff zum Sauerstoff durch Vergleich der Äquivalente von Hydrazin, Ammoniak und Hydroxylamin fand Vf. für Ammoniumbromid als Äquivalent 97,996 bis 98,003, während Stas 98,032 angegeben hat. Dadurch fand er das Atomgew. des N zu 14,010, eine Zahl, die den relativen Dichten von Sauerstoff zu Stickstoff (16:14,003) viel näher käme. Vf. schließt daraus, daß Stas mit verunreinigtem Bromid gearbeitet hat. Auch das Äquivalent des Ammoniumchlorids wurde kleiner, als es Marignac und Stas gefunden hatten, nämlich zu 53,516 gefunden. *Wg.*

G. A. Hemsalech. Das Bandenspektrum des Stickstoffs bei oszillierender Entladung [2]). — Das früher festgestellte, nach Einfügen einer Selbstinduktion bei der Entladung eines Kondensators auftretende Bandenspektrum wird mit dem von Hasselberg in der Geisslerschen Röhre beobachteten verglichen. Es ergibt sich die Identität der beiden Spektra, sie sind also nach den Versuchen von Hasselberg und Deslandres als das negative Bandenspektrum des Stickstoffs anzusehen. Am stärksten ist das Spektrum an Zinkelektroden, doch ist es auch an Kupfer-Aluminium- und Silberelektroden zu erhalten. Die von J. G. Berndt gemessenen Wellenlängen für das Bandenspektrum bei oszillierender Entladung stimmen nicht mit denen des Vfs. überein. Banden für die Entladung des positiven Poles konnten nicht aufgefunden werden. *Wg.*

Hugo Kauffmann und Bernhard Hell. Über das Verhalten des Stickstoffs gegen Teslaströme [3]). — Setzt man durch eine Röhre aus Kali- oder Natronglas strömenden Stickstoff der Wirkung von Teslaströmen aus, so füllt sich die Röhre mit einem blauen Licht, während die Röhre selbst grün fluoresciert. Stellt man den Stickstoffstrom ab, so daß die Wirkung der Teslaströme nun sich auf das ruhende Gas erstreckt, so geht das blaue Licht in ein rosarotes über und die grüne Fluorescenz des Glases verschwindet. Die zuerst dargestellte Erscheinung ist durch einen Gehalt des Stickstoffs an NO bedingt; denn N, der über glühendes Cu geleitet wurde, zeigt das blaue Licht nicht, sondern nur das rosarote, mit sehr schwacher Fluorescenz. Letztere wird jedenfalls durch das blaue Licht erzeugt. Versuche, eine möglicherweise von den fluorescierenden Stellen des Glases ausgehende Strahlung nachzuweisen, sowie solche, Mineralien und Glas zur Fluorescenz durch das blaue Licht zu erregen, blieben erfolglos. In einzelnen Fällen zeigten die belichteten Stoffe Thermoluminescenz. *Wg.*

Alfred H. White. Stickstoffoxydation als Fehlerquelle bei der Bestimmung von Wasserstoff und Methan [4]). — Bei der Explosion, vor allem in der Hempelschen Pipette, wird, namentlich bei Ggw. von etwas Methan, immer der Stickstoff in geringer Menge oxydiert, was zu Fehlern in der H-Bestimmung bis zu 1 Proz. führen kann. Man kann den Fehler auf ein Minimum reduzieren, wenn man ein geeignetes Verhältnis des explosiven Gemenges verwendet. Auch bei der Verbrennung von H in Methan nach Dennis und Hopkins mit Luft an der erhitzten

[1]) Chem. Soc. J. 79, 147—155. — [2]) Compt. rend. 132, 1040—1043. — [3]) Physik. Zeitschr. 2, 476—478. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 23, 476—482.

Platinspirale findet man Bildung von Stickoxyd, falls die Spirale zu stark erhitzt wird. *Wg.*

Rudolf Hefelmann. Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl[1]). — Wie hinlänglich bekannt, bietet das Eintreten einer wasserklaren Lsg. in der Kjeldahlbirne kein hinreichendes Kriterium für die vollständige Überführung des organischen N in $(NH_4)_2SO_4$. Um den bei dem erforderlichen längeren Kochen der Lsg. auftretenden Siedeverzug zu vermeiden, empfiehlt der Vf. eine einzige Glasperle von 5 mm Durchmesser dem Reaktionsgemisch zuzufügen. *Wg.*

Alph. von Engelen. Zur Bestimmung des organischen Stickstoffs nach Kjeldahl und nach Will-Warentrapp[2]). — Als Fehlermöglichkeiten bei der Kjeldahlmethode nennt Vf. ungenügend langes Kochen, die Schwierigkeit, die letzten NH_3-Mengen überzutreiben, wozu 400 ccm Destillat nötig seien, die Möglichkeit, daß durch Zn-Zusatz bei der Dest. aus Nitraten der Lauge NH_3 gebildet wird, weshalb Vf. Bimssteinstückchen zusetzt. Er schließt 1 g Substanz in einem 200 ccm-Kölbchen auf dem Sandbade durch 4 stündiges Kochen mit 10 ccm H_2SO_4 von 66° Bé und 0,7 g HgO auf, spült mit 330 ccm in einen Literkolben über, neutralisiert mit 70 ccm einer 30 %igen KOH und destilliert etwa 325 ccm ab, also nahezu zur Trockne. Gibt man vorher nach 3 stündigem Kochen $KMnO_4$ zu, so erhält man nicht unerheblich mehr N. Sind nur selten N-Bestimmungen auszuführen, so hält Vf. die Methode Will-Warentrapp für schneller und billiger. *Wg.*

John Phillips Street. Bestimmung des nutzbaren organischen Stickstoffs im Handelsdünger[3]). — Nach Bestimmung des Gesamtstickstoffs wird eine Substanzmenge, die einer N-Menge von 0,075 g entspricht, wenn nötig mit kaltem W. gewaschen und dann auf dem Wasserbade 30 Min. mit 100 ccm einer Lsg. von Permanganat, die 16 g auf 1 Liter enthält, erhitzt. Der ungelöste Rückstand wird gewaschen und in ihm von neuem der Stickstoff bestimmt. Die Differenz der zwei ausgeführten N-Bestimmungen gibt ein annäherndes Maß für den für die Pflanze nutzbaren N. *Wg.*

E. Baur. Über eine synthetische Bildung von Ammoniak[4]). — Wenn man den kathodisch entstehenden Wasserstoff und den anodisch sich bildenden Stickstoff bei der Elektrolyse von Diversscher Fl. — erhalten durch Absorption von NH_3 durch Ammoniumnitrat — über den zu platinierenden Platinelektroden auffängt, so erhält man eine Gaskette mit einer wohldefinierten Spannung von 0,6, genauer 0,590 Volt bei —10°, der die Rk. $N + 3NH_4NO_3 = 3NO_3 + 4NH_3$ an der Anode, $H + NH_3 = NH_4$ an der Kathode entspricht. Es wurde festgestellt, daß die gemessene Spannung nicht auf einen Konzentrationsunterschied des Wasserstoffs an den beiden Elektroden zurückzuführen ist, daß die transportierte Elektrizitätsmenge bei der Arbeit einer solchen Stickstoff-Wasserstoffkette dem Faradayschen Gesetz entsprach, endlich daß die Zersetzungsspannungen bei der Elektrolyse des Elektrolyten, gemessen nach Glaser, mit den angeführten Spannungsmessungen der

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 7, 200—202. — [2]) Rev. intern. falsif. 14, 14—18; Ref. Chem. Centr. 72, I, 971. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 28, 330—338. — [4]) Ber. 34, 2385—2391.

Gaskette übereinstimmten. Auch die Berechnung der Spannung aus den thermochemischen Daten ergab mit dem gefundenen Werte Übereinstimmung. — Versuche, eine Ammoniaksynthese mittels Platin unter wechselnder Versuchsanordnung und Ausdehnung der Versuchsdauer über viele Wochen auszuführen, führten zu keinem positiven Ergebnis. *Wg.*

Paul Naef in New York. Verfahren zur Herstellung von Ammoniak aus Chlorammonium und Magnesia. [D. R.-P. Nr. 115249][1]). — Durch eine fortlaufend mit den Ausgangsstoffen beschickte und entleerte Kammer wird entgegen der Richtung der festen Stoffe der Strom eines inerten, zweckmäßig erhitzten Gases geleitet, dessen Wirkung durch ein geringes Vakuum unterstützt werden kann. *Gthr.*

Deutsche Ammoniakwerke, Gesellschaft mit beschränkter Haftung in Köln a. Rh. Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus Seeschlick. [D. R.-P. Nr. 115462][2]). — *Seeschlick* wird eventuell unter Überleiten von Wasserdampf erhitzt. Die Ausbeute an *Ammoniak* wird erhöht, wenn vorher Alkalien oder Erdalkalien (Magnesia) bzw. deren Carbonate zugesetzt werden. *Gthr.*

Chemische Fabrik Bettenhausen, Marquart u. Schulz, in Bettenhausen bei Cassel. Verfahren zur Darstellung von festem Ammoniak. [D. R.-P. Nr. 124976][3]). — Hochprozentiges *Ammoniak* wird bei etwa 40° mit 3 bis 5 Proz. stearinsaurem Na versetzt. *Gthr.*

Edgar Philip Perman. Dampfdruck von wässerigen Ammoniaklösungen, I[4]). — Es wurde die Änderung des Dampfdruckes wäss. Ammoniaklsg. mit der Konz. und Temperatur nach einer statischen Methode bestimmt. Das Ammoniak wurde vorher sorgfältig gereinigt, doch ergab sich eine sehr geringfügige Menge NH_4Cl als auf die Resultate ohne Einfluß. Die Temperaturen, bei denen die Dampfdrucke einer Anzahl NH_3-Konzz. gemessen wurden, waren 0°, 20°, 34,4°, 46,4°, 61,3°. Von den auf diese Weise erhaltenen Isothermen wurden die zusammengehörigen Werte für Druck und Temperatur abgelesen und aus diesen neue Kurven, welche die Abhängigkeit des Druckes von der Temperatur darstellen, gewonnen; mit Hilfe der aus diesen ermittelten Werte endlich wurde die Abhängigkeit der Konz. von dp/dt bei bestimmter Temperatur gefunden. Es ergaben sich keinerlei Gesetzmäßigkeiten bei diesen Beziehungen. *Wg.*

Edgar Philip Perman. Einfluß von Natriumsulfat auf den Dampfdruck von wässerigen Ammoniaklösungen[5]). — Unter Benutzung seiner Ergebnisse über die Änderung der Dampfdrucke wäss. reiner Ammoniaklsgg. (vgl. das vorige Referat) und eines etwas modifizierten App. untersucht jetzt der Vf. die Beeinflussung dieser Dampfdrucke durch Natriumsulfat in der Absicht, etwas über den Zustand des letzteren in wäss. Lsg. daraus ableiten zu können. Die gefundene Beeinflussung ist größer, als sie der Annahme der Existenz eines Hydrats $Na_2SO_4 + 10H_2O$ in der Lsg. entspräche. Die veraltete Auffassung, daß die Lsg. oberhalb 33° nur wasserfreie, unterhalb 33° nur hydratisierte Moll. enthielte, wird durch die Tatsache widerlegt, daß die Dampfdruckkurven keinen Knick zeigen. Möglich ist immer noch, daß Anhydrid und Hydrat

---

[1]) Patentbl. **22**, 3. — [2]) Daselbst. — [3]) Daselbst, S. 1580. — [4]) Chem. Soc. J. **79**, 718—725. — [5]) Daselbst, S. 725—729.

gleichzeitig vorhanden sind und ersteres mit der Temperatur auf Kosten des letzteren zunimmt. Hierüber geben die Versuche keine Entscheidung. *Wg.*

Albert Colson. Einwirkung von Basen und Säuren auf Salze von Aminen [1]). — Früher ist beschrieben worden, daß, wenn man Piperidin und Ammoniumsalze in geschlossenem Gefäße bei bestimmter Temperatur einwirken läßt, sich ein nur von der Temperatur abhängiger NH_3-Druck einstellt. Es ist nun der Druck für die Temperatur des schmelzenden Eises gemessen worden, indem man auf trockenes salzsaures Piperidin NH_3 von höherem als dem Gleichgewicht entsprechenden Druck einwirken ließ. Es wird dann so lange NH_3 absorbiert, bis sich der Gleichgewichtsdruck eingestellt hat. Er beträgt bei 0° 1255 mm, bei 6,7° 1595 mm, bei 8,3° 1698 mm Hg. Man gelangt zu den gleichen Drucken, wenn man Piperidin und Chlorammonium aufeinander wirken läßt. Hat man bei der ersten Versuchsanordnung größere Mengen NH_3 bei Überdruck absorbieren lassen und bringt dann den Druck unter den des Gleichgewichts, so stellt sich letzteres nur für kleine Änderungen ein, was mit der Entstehung von Polyammoniumsalzen in Zusammenhang gebracht wird. Einen wesentlichen Einfluß auf die Rk. haben Spuren von Feuchtigkeit. Bei völlig trockenen Komponenten sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch auf 0. — Ferner wird festgestellt, daß die Chlorhydrate von Piperidin und Isobutylamin HCl-Gas absorbieren unter Bildung von bei 20° flüssigen Polychlorhydraten. Diese Verbindungen haben einen niedrigen Dissoziationsdruck und sind daher zum Transport des schwer verflüssigbaren HCl geeignet. Die Eigenschaft, Polychlorhydrate zu bilden, hängt nicht direkt von der Stärke der Basizität ab; denn NH_3, das zwischen Piperidin und Butylamin steht, zeigt die Fähigkeit zur Polychlorhydratbildung nicht. *Wg.*

Franz Goldschmidt. Physikalisch-chemische Studien an wässerigen Ammoniaklösungen [2]). — In dem ersten Teil der Arbeit versucht Vf. einen Weg zu finden, um die Hydratationskonstante des NH_3 zu ermitteln. Aus den Versuchen von Hantzsch und Sebaldt [3]), welche den Verteilungskoëffizienten von NH_3 zwischen W. und organischen Lösungsmitteln und dessen Abhängigkeit von der Temperatur ermittelten, geht hervor, daß eine erhebliche Hydratisierung beim Lösen von NH_3 in W. eintritt. Vf. versucht die Hydratationskonstante zu bestimmen aus einer Gleichung:

$$\frac{K + H_2O}{K + H_2O'} = \frac{\lambda^2 p'}{\lambda'^2 p},$$

in der K die Hydratationskonstante, H_2O die aktive Masse des Wassers, λ die Leitfähigkeit, p den Dampfdruck bedeutet; die mit einem Strich versehenen Buchstaben drücken dieselben Größen bei veränderter aktiver Masse des Wassers aus. Diese Veränderung kann durch Zusatz von Harnstoff zu der zu untersuchenden wäss.-ammoniakalischen Lsg. bewirkt werden. Ausgeführte Messungen ergaben für K konstante, aber negative Werte, die eine Erklärung nur darin finden lassen, daß eine Veränderung der Wasserlöslichkeit des NH_3 durch den Harnstoff bedingt

[1]) Compt. rend. **132**, 1563—1565. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **28**, 97—139; vgl. auch JB. f. 1900, S. 229. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **30**, 258.

wird. Dies ist aber sehr unwahrscheinlich. Der beschrittene Weg erscheint demnach zur Lösung der Aufgabe ungeeignet. Der zweite Teil der Arbeit, welcher die Messung der Leitfähigkeit wäss. Ammoniaklsgg. zum Gegenstand hat, ergibt, wie schon aus den Untersuchungen Kohlrauschs hervorgeht, für NH_3 eine Konz. maximalen Leitvermögens. Dies ließe sich durch eine Abnahme der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen durch eine Anreicherung des Lösungsmittels an einem Nichtelektrolyten erklären, den in diesem Falle das nicht dissoziierte NH_3 darstellen würde. Wäre dies der Fall, so müßten beliebige Elektrolyte unter gewissen Voraussetzungen in ammoniakalischer Lsg. geringere Leitfähigkeit besitzen als in reinem W. Die ausgeführten Versuche bestätigen diese Annahme. Abschließend wird die Leitfähigkeit von $ClNH_4$ und den Chlorhydraten organischer Amine in ammoniakalischer Lsg. untersucht. *Wg.*

G. Bredig. Ein kleiner Beitrag zur Ammoniumfrage in wässeriger Lösung [1]). — Der Befund Drudes [2]), daß hydroxydhaltige Stoffe eine im Vergleich zu ihrer Leitfähigkeit anomale elektrische Absorption zeigen, hat den Vf. veranlaßt, die Frage, ob gewisse NH_3-Derivate in wäss. Lsg. als Anhydrid vom Typus NH_3 oder als Hydrate vom Typus $NH_3.OH$ vorhanden sind, durch Messung der elektrischen Absorption zu beantworten. Nach quantitativen Messungen Drudes ergibt sich für eine Lsg. gleicher Volumina H_2O und Pyridin der Absorptionsindex $K = 0{,}036$, für eine 66 %ige wäss. Betaïn-Lsg. $K = 0{,}182$, während die normalen Werte nur hätten 0,005 bzw. 0,0011 nach der Leitfähigkeit betragen dürfen. Danach gewinnt die Existenz des Hydrats $C_5H_5.NH.OH$ bzw. $CH_2\left\langle\begin{matrix}N(CH_3)_3.OH\\COOH\end{matrix}\right.$ in wäss. Lsg. an Wahrscheinlichkeit. *Wg.*

Otto Ruff. Über die Existenz des Ammoniums [3]). — Vf. versucht, „Ammonium" durch Elektrolyse einer gesättigten Lsg. von NH_4J in flüssigem NH_3 herzustellen. Der Vorversuch, der diesen Weg zur Beschreitung empfahl, war folgender: Füllt man die Schenkel eines zweischenkligen Elektrodengefäßes, in dem die Elektroden in Form von Pt-Drähten in die Gefäßwand eingeschmolzen sind, zum Teil mit JK-Kristallen und kondensiert dann darin NH_3, so bildet sich von selbst im unteren Teil des Gefäßes eine gesättigte, im oberen eine verd. Lsg. von JK in NH_3. Elektrolysiert man, so erhält man an der Kathode das von Weyl entdeckte Kaliumammonium, das sich in der verdünnten Lsg. mit blauer Farbe löst. Ersetzt man nun aber JK durch NH_4J, so erhält man nur eine Wasserstoffentwickelung an der Kathode, auch dann, wenn man den Druck auf 60 atm. steigert. Vf. hält es hierdurch für erwiesen, daß NH_4 für seine Existenz noch höherer Drucke und niedrigerer Temperaturen bedarf, als hier angewandt wurden, und meint, daß es sich vielleicht empfiehlt, das Ammonium in Analogie mit den Alkaliammoniumverbb. als Wasserstoffammonium zu betrachten: $H.NH_3$. *Wg.*

Henri Moissan. Elektrolyse einer Lösung von Chlorammonium in flüssigem Ammoniak [4]). — Angeregt durch die Veröffentlichung Otto Ruffs [5]) berichtet Vf. über die Elektrolyse von $ClNH_4$ und JNH_4

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **7**, 767—768. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **23**, 318. — [3]) Ber. **34**, 2604—2607. — [4]) Compt. rend. **133**, 713—714. — [5]) Vgl. vorst. Ref.

in flüssigem NH_3. Auch er findet, wie Ruff, nur eine Entw. von reinem Wasserstoff am negativen Pol, während am positiven J, bzw. Cl sich bildet, das trotz des gegenwärtigen Überschusses an NH_3 nicht mit diesem, wie bei gewöhnlicher Temperatur, in Rk. tritt. Daß nur der Einfluß niedriger Temperaturen vorliegt, konnte durch das Experiment bestätigt werden. *Wg.*

Henri Moissan. Zerlegung von Calciumammonium und Lithiumammonium durch Chlorammonium [1]). — Es wird versucht, Ammonium zu erhalten, indem man bei — 80° Calciumammonium, später Lithiumammonium in flüssigem Ammoniak auf Chlorammonium wirken läßt. Wie die Versuche lehren, verläuft die Rk. nach der Gleichung: $2 NH_4Cl + Ca(NH_3)_4 = CaCl_2 + 4 NH_3 + (2 NH_3 + 2 H)$, bzw. bei Lithiumammonium: $NH_4Cl + NH_3Li = LiCl + NH_3 + (NH_3 + H)$. Das bei der Rk. entwickelte Gas erwies sich als reiner Wasserstoff. Es ergibt sich also, daß Ammonium auch unter diesen Versuchsbedingungen nicht erhältlich ist. *Wg.*

Henri Moissan. Einwirkung von Metallammoniumverbindungen auf Schwefelwasserstoff [2]). — In Fortsetzung früherer Versuche zur Isolierung des *Ammoniums* wurde die Rk. zwischen Metallammoniumverbb. und H_2S untersucht. Bei der Einw. von *Lithiumammonium* auf flüssigen H_2S bei — 75 bis — 70° verläuft die Rk. gemäß $(NH_3Li)_2 + H_2S = Li_2S + 2 NH_3 + H_2$. Falls das Mol. NH_4 sich bei dieser Rk. bildet, so ist es bei der eingehaltenen Temperatur nicht beständig und zerfällt in NH_3 und H. Versuche mit *Calciumammonium* ergaben das gleiche Resultat. Bei niedrigerer Temperatur lassen sich die Versuche nicht durchführen, da das NH_3 bei — 75° fest wird. Es scheint nach diesen Versuchen das Ammonium bei — 73° bei Ggw. von flüssigem H_2S nicht existenzfähig zu sein. *Dz.*

Henri Moissan. Studie über Ammoniumamalgam [3]). — Es sollte das Verhältnis quantitativ bestimmt werden, in dem Wasserstoff und Ammoniak bei der Bildung von Ammoniumamalgam verbraucht werden. Zur Darst. des Amalgams hierfür eignet sich nicht die Verwendung von Chlorammonium in wäss. Lsg. Vf. verfährt so, daß er Natriumamalgam bei — 35° auf eine Lsg. von Chlorammonium in flüssigem Ammoniak reagieren läßt. Eine Gasentwickelung findet hierbei nicht statt. Nach sorgfältigem Auswaschen mit flüssigem Ammoniak und mit Ä. stellt das Rk.-Prod. bei — 80° eine feste, metallische Masse dar, die ungefähr bei — 40° schmilzt. Bei — 30° beginnt die Volumvergrößerung, die bei + 15° das 25- bis 30 fache des ursprünglichen Volums erreicht. Die Untersuchung des Verhältnisses von H und NH_3 in der sich bei der Zers. entwickelnden Gasmenge ergibt dem Vol. nach 1 : 2. Diese Gase sind also in dem NH_4 entsprechenden Verhältnis in dem Amalgam vorhanden. Vf. nimmt gleichwohl eine Hydrürbildung an, eine Auffassung, die er durch folgendes Experiment stützt. Läßt man Na-Amalgam auf wäss. NH_3 wirken, so erhält man H-Entw. ohne Blähungserscheinung, läßt man dagegen Natriumhydrür, in Natriumamalgam gelöst, auf wäss. NH_3

[1]) Compt. rend. 133, 715—717. — [2]) Daselbst, S. 771—774. — [3]) Daselbst, S. 803—808.

wirken, so erhält man eine 2 bis 3 Tage in der Lsg. haltbare butterähnliche Masse. *Wg.*

A. Gottheil. Arsen als Verunreinigung in Ammoniakflüssigkeit [1]). — Vf. erwähnt einen Fall, bei dem eine Ammoniak-Fl. sich als arsenhaltig (0,058 Proz. As_2O_3) erwies. *Tr.*

A. Noyes und Albert C. Lyon. Die Reaktion zwischen Chlor und Ammoniak [2]). — Es wird gezeigt, daß bei der Rk. zwischen Chlor und Ammoniak, die nach der Gleichung: $12\,NH_3 + 6\,Cl_2 = N_2 + NCl_3 + 9\,NH_4Cl$ erfolgt, das Verhältnis des verbrauchten Chlors zu dem gebildeten Stickstoff 6:1 ist. Ist Ammoniak im Überschuß, so reagiert dies mit dem gebildeten NCl_3 unter Bildung von Stickstoff und wahrscheinlich von Hypochlorit. Ist Chlor im Überschuß, so reagiert es mit Ammoniumchlorid und bildet ebenfalls Stickstoff. Zur Bestimmung des NCl_3 wurde das Rk.-Prod. mit Bzl. ausgeschüttelt, die Bzl.-Lsg. mit einer Lsg. von arseniger Säure in $NaHCO_3$-Lsg. geschüttelt und die überschüssige arsenige Säure mit Jod titriert. *Wg.*

Annibale Ferraro. Ätzsublimat zum Nachweis von Ammoniak [3]). — Da Ätzsublimat auch in ammoniakfreien Wässern infolge ihres Gehaltes an Alkalisalzen Niederschläge bildet, was zu Irrtümern Anlaß geben könnte, so empfiehlt der Vf., den Hg-Niederschlag in der Kälte mit Essigsäure durchzuschütteln. Mercuriammoniumchlorid löst sich nur langsam und mit viel Säure, die in NH_3-freien Wässern entstandenen Niederschläge dagegen lösen sich leicht und schnell. Zur Kontrolle wird Nesslers Reagens empfohlen. *Wg.*

M. Bennett Blackler. Bestimmung von Ammoniak in seinen Salzen [4]). — Die Bestimmungsmethode, deren Verwendbarkeit durch Analysenergebnisse erhärtet wird, ist folgende: Eine gewogene Menge $(NH_4)_2SO_4$ wird in wenig W. gelöst, mit überschüssiger $^1/_5$ n-Na_2CO_3-Lsg. versetzt und 10 bis 15 Min. stark gekocht. Nach dem Erkalten wird der Überschuß an Soda zurücktitriert mit $^1/_5$ n-HCl. Die Differenz aus der zugesetzten und noch vorhandenen Menge Na_2CO_3 gibt an, wieviel zur Zers. des Ammoniumsalzes nötig war. *Wg.*

J. G. McIntosh. Bestimmung von Ammoniak in seinen Salzen [5]). — Vf. weist darauf hin, daß die von ihm zur Bestimmung von NH_3 in Ammoniumsalzen empfohlene Methode nur anwendbar ist, falls die Salze rein sind, in welchem Falle aber eine Analyse sich von selbst unnötig macht. Anwesenheit freier Säure, saurer Salze, überschüssigen Ammoniaks würde zu falschen Berechnungen Anlaß geben. *Wg.*

M. Bennett Blackler. Bestimmung von Ammoniak in seinen Salzen [6]). — Vf. erwidert auf die Notiz von J. G. McIntosh [7]), daß bei der früher von ihm empfohlenen Methode zur Bestimmung von NH_3 in seinen Salzen saure Proben natürlich zu neutralisieren sind, bevor die Bestimmung vorgenommen wird, und daß bei stark gefärbten Salzen, wo eine Anwendung eines Indicators zur Titration nicht angängig sei, die Methode wohl Anwendung finden kann. *Wg.*

---

[1]) Pharm. Zeitg. **46**, 992. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **23**, 460—463. — [3]) Boll. chim. farm. **39**, 797—798; Ref. Chem. Centr. **72**, I, 203. — [4]) Chem. News **83**, 299. — [5]) Daselbst **84**, 10. — [6]) Daselbst, S. 35. — [7]) Vgl. das vorangehende Referat.

A. Buchan. Bestimmung von Ammoniak in seinen Salzen[1]. — Vf. teilt in bezug auf die von Bennett Blackler mitgeteilte Methode[2] mit, daß das von Blackler beschriebene Verfahren ihm schon seit 20 Jahren bekannt sei. Er gibt eine etwas veränderte Arbeitsweise an. *Wg.*

M. Nencki und J. Zaleski. Über die Bestimmung des Ammoniaks in tierischen Flüssigkeiten und Geweben[3]. — Das von den Vffn. vorgeschlagene Kalkwasser eignet sich nicht zur Austreibung von NH_3 aus Blut, da es die Blutbestandteile unter NH_3-Erzeugung zers. Es wird daher jetzt Magnesia an seiner Stelle empfohlen. Das Verfahren gestaltet sich demnach folgendermaßen: 50 bis 100 g der zu untersuchenden Substanz werden nach gehöriger Verdünnung mit W. unter Zusatz von 50 ccm einer 2 %igen Magnesiaemulsion 5 bis 6 Stdn. lang unter einem Drucke von 10 bis 15 mm und einer Temperatur von 35 bis 37° destilliert, bis $^2/_3$ der Fl. übergegangen sind. Das NH_3 wird in einem 10 bis 20 ccm $^1/_{10}$ n-Schwefelsäure enthaltenden Absorptionsgefäß absorbiert. Versuche mit diesem neuen Verfahren ergaben, daß kristallisiertes Serumalbumin, Serumglobulin und Oxyhämoglobin in alkalischer Lsg. unter Sauerstoffabsorption NH_3 bilden. *Wg.*

Henri Moissan. Über die Herstellung und Eigenschaften des Sulfammoniums[4]. — Es wurden die Eigenschaften und Entstehungsbedingungen des Stoffes untersucht, der nach den Versuchen des Vfs. entsteht, wenn kristallisierter Schwefel mit flüssigem NH_3 zusammengebracht wird. Es lösen sich bei 20° etwa 30 Proz. Schwefel in dem flüssigen NH_3 zu einer purpurroten Fl. Die Temperatur, bei der die Rk. eintritt, ist für die verschiedenen Modifikationen des S verschieden. Unlöslicher Schwefel beginnt bei —38°, rhombischer bei —15,5°, oktaëdrischer bei —11,5°, mit NH_3 zu reagieren. Als Beweis dafür, daß es sich um eine Verb. handelt, der der Vf. den Namen *Sulfammonium* gibt, wird folgendes angeführt: 1. Die rote Lsg. erstarrt 4 bis 5° unterhalb des NH_3-Erstarrungspunktes, ohne daß vor dem oder beim Erstarren S-Abscheidung oder Farbänderung eintritt. 2. Die Löslichkeit des Schwefels in flüssigem NH_3 ist zwischen —75° und —13° unmerklich. 3. Das Sulfammonium ist bei hoher Temperatur sehr beständig. Die Zers. erfolgt nur durch Dissoziation, die durch hohe Drucke hintangehalten werden kann. Bei —23° entspricht der S-Gehalt der Lsg. der Formel $(NH_3)_2SNH_3$. — Jod gibt mit Sulfammonium eine Ammoniak-Jod-Schwefelverb. Salze reagieren nicht damit, dagegen gibt Calciumammonium bei Überschuß von Sulfammonium ein *Calciumpersulfid*. Quecksilber, wasserfreies CaO, ZnO geben mit Sulfammonium Verbb. NaCl und NaBr werden nicht angegriffen, Manganchlorür, Chlorblei und Quecksilberchlorid gaben wiederum leicht zersetzliche, teilweise kristallinische Verbb. *Wg.*

Hugh Marshall. Die Einwirkung von Silbersalzen auf Ammoniumpersulfatlösung[5]. — Beim Mischen von Kaliumpersulfatlsgg. mit $AgNO_3$ scheidet sich Ag_2O_2 ab, indem das zuerst wohl entstandene

[1] Chem. News 84, 59. — [2] Vgl. die vorangehenden Referate. — [3] Zeitschr. physiol. Chem. 33, 193—209. — [4] Compt. rend. 132, 510—518. — [5] Proceed. R. Soc. Edinburgh 23, 163—168; Ref. Chem. Centr. 72, I, 559.

Silberpersulfat zers. wird, gemäß $Ag_2S_2O_8 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + Ag_2O_2$. Das Ag_2O_2 zers. sich mit der Zeit weiter. Fügt man zu einer Lsg. von viel Ammoniumpersulfat in konz. NH_3 geringe Mengen einer Lsg. von $AgNO_3$, so entwickelt sich sofort (Vorlesungsversuch) N, während die Temperatur sich so erhöht, daß NH_3 entweicht: $3(NH_4)_2S_2O_8 + 8NH_3 = 6(NH_4)_2SO_4 + N_2$, die geringen Mengen des $AgNO_3$ wirken nur katalytisch. — Vf. hat die Zers. von Ammoniumpersulfatlsgg. durch $AgNO_3$ eingehender untersucht, und findet dabei eine weitere Oxydation unter Bildung von HNO_3, so daß die Endgleichung lautet: $8(NH_4)_2S_2O_8 + 6H_2O = 7(NH_4)_2SO_4 + 9H_2SO_4 + 2HNO_3$; die HNO_3 kann man leicht beim Erhitzen von $(NH_4)_2S_2O_8$ mit Ag_2SO_4 nachweisen. — Die katalytische Wirkung der Silberverbb. in Ggw. von Persulfat zeigt sich ferner bei der Oxydation von Indigo, von Chromsalzen und kann vielleicht in der Technik und in der Photographie mit Vorteil benutzt werden. *Tl.*

J. Ostersetzer. Über die Verteilung des Stickstoffs in chemischen Düngemitteln [1]. — Vf. zeigt durch Untersuchung einer Anzahl künstlicher Düngemittel, daß diese häufig eine bedeutende Menge wasserlöslichen Stickstoffs enthalten, der organischen Ursprungs ist. Nach den Versuchen beträgt dieser Anteil 23,16 bis 29,89 Proz. des Gesamtstickstoffs. Da es erwiesen ist, daß dieser in dem Düngemittel in mol. Verteilung enthaltene lösliche N von besonderem Wert gegenüber künstlich den Düngemitteln zugesetzten Ammoniumsalzen ist für den Wirkungswert des Düngemittels überhaupt, so ergibt sich daraus, daß die chemische Analyse, die zu einer Beurteilung der Zusammensetzung des Düngers führt, nicht allein maßgebend für die Bereitung des letzteren sein kann. *Wg.*

W. L. Lambert. Über die Verteilung des Stickstoffs in künstlichen Düngemitteln [2]. — Vf. teilt Versuche über die Bedeutung der feinen Verteilung des Stickstoffs in Düngemitteln für ihren Düngewert mit, die sich mit den Laboratiumsversuchen von Ostersetzer decken (vgl. das vorige Referat). Es ergab sich, daß einige Dünger von hohem Ammoniumsulfatgehalt das Wachstum der Pflanzen weniger günstig beeinflußten als gewisse andere mit weniger Ammoniumsulfatgehalt, in denen letzteres eine feine Verteilung besaß. Es wurde auch ein solcher Dünger hergestellt, in dem ein feines Gemenge von Sand und Gips mit so viel einer Ammoniumsulfatlsg. getränkt wurde, daß der Gehalt des Gemisches an Ammoniumsulfat 2 Proz. betrug. Dies Gemisch lieferte sehr günstige Resultate. Aus dieser Erfahrung zieht der Vf. einige für die Praxis wichtige Folgerungen und empfiehlt im besonderen die Düngerarten, in denen der l. Stickstoff nicht durch Zusatz von Ammoniumsulfat, sondern durch das Aufschließen mit H_2SO_4 erzeugt wurde, da er nur in diesen Arten in der erforderlichen feinen Verteilung vorhanden sei. *Wg.*

R. Wolffenstein und F. Groll. Über jodwasserstoffsaures Hydroxylamin [3]. — Während basische jodwasserstoffsaure Hydroxylamine bekannt sind, ist das neutrale noch nicht hergestellt worden. Vff. erhielten es als farblose, sehr hygroskopische, in der Wärme unter Jodabscheidung, bei 83 bis 84° explosionsartig sich zers. Nadeln, indem sie

[1] Chem. News **83**, 3. — [2] Daselbst, S. 46—47. — [3] Ber. **34**, 2417—2420.

eine wäss. Lsg. von freiem $NH_2.OH$ mit der entsprechenden Menge einer 12,7%igen JH-Säure versetzten und das Rk.-Prod. nach dem Abdestillieren des W. im Vakuum bei 26° über P_2O_5 trockneten. Das Analysenergebnis entspricht der Formel $NH_2.OH.HJ$. *Wg.*

F. Angelico und S. Fanara. Untersuchungen über die Nitrohydroxylaminsäure [1]. — I. *Salze der Säure.* Das Dinatriumsalz, $Na_2N_2O_3$, erhält man in reinerer Form, aber geringerer Ausbeute als nach Angeli [2], wenn man statt Äthylnitrat Salpetersäuremethylester in methylalkoholischer Lsg. verwendet. Das Kaliumsalz, $N_2O_3K_2$, ist ein kristallweißes Pulver, sll. in W. Ag-, Hg-, NH_4- und N_2H_4-Salze sind nicht isolierbar. Das Ca-Salz bildet durchscheinende Kriställchen der Zus. $CaN_2O_3 + 3^1/_2 H_2O$, sehr wl. in W., mit Mineral- und Essigsäure sich zers., die auch bei 125° noch $^1/_2 H_2O$ enthalten. Das Strontiumsalz, $SrN_2O_3 + 1^1/_2 H_2O$, feine Kristalle, entspricht noch bei 100 bis 120° der Formel $SrN_2O_3 + H_2O$. Das Ba-Salz, $BaN_2O_3 + H_2O$, verliert bei 115° sein Kristallwasser. Das Cd-Salz, $CdN_2O_3 + H_2O$, verliert es bei 110° unter geringer Zers., die bei 200° einem vollständigen Zerfall in $CdO + 2NO$ entspricht. Das Pb-Salz, l. in überschüssigem Na-Salz, zers. sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur. Desgleichen das Ce-Salz von der Zus. $Ce_2(N_2O_3)_2.Ce(OH)_3$. Beim Erhitzen zers. sich sämtliche Salze leicht. Beim Na-Salz liegt der Beginn bei 280°. II. *Einwirkung der Salze auf die Aldehyde.* Die Rk. zwischen dem Rest NOH'' und dem Aldehyd verläuft meist quantitativ und tritt bei den in W. l. Aldehyden augenblicklich, bei den schwer l. beim Erwärmen ein. a) Aromatische Aldehyde: 1. *Benzaldehyd. Benzhydroxamsäure*, $C_7H_7O_2N$, weiße Nadeln, Smp. 129 bis 131° unter Zers., gibt mit Cu ein hellgrünes Salz. Nachweis von Benzaldehyd in Kirschlorbeerblättern, in den Bisulfitverbb. der Aldehyde. 2. *Anisaldehyd. Anishydroxamsäure*, $C_8H_9O_3N$, aus Aceton glänzende Schuppen, Smp. 165° unter Zers. 3. *Piperonal. Piperonalhydroxamsäure*, aus Aceton weiße Kristalle, Smp. 172 bis 173° unter Zers. 4. *Äthyläther des Salicylaldehyds.* Da der Salicylaldehyd sich nicht leicht mit der Nitrohydroxylaminsäure verbindet, haben Vff. den Äthyläther verwandt. Die entsprechende *Hydroxamsäure*, $C_9H_{11}O_3N$, aus Bzl. + Ä., weiße Nadeln, Smp. 139°, die auch mit $FeCl_3$ die charakteristische Rotfärbung gibt, liefert ein Cu-Salz und wird beim Kochen mit verd. H_2SO_4 in Hydroxylamin und *Oxäthylsalicylsäure*, Smp. 19,4°, gespalten. 5. *Nitrobenzaldehyde.* o-Nitrobenzaldehyd und Nitropiperonal reagieren nicht, leicht m-Nitrobenzaldehyd. Die entsprechende *Hydroxamsäure*, $C_7H_6O_4N_2$, kleine, weiße Kristalle, Smp. 153° unter Zers. 6. *Brompiperonal.* Die entsprechende *Hydroxamsäure*, $C_8H_6O_4NBr$, aus Aceton feine Kristalle, Smp. 180° unter Zers., die erst bei mehrstündigem Kochen mit konz. H_2SO_4 in die Brompiperonalsäure, Smp. 202°, und Hydroxylamin gespalten werden. 7. *m-Nitrosobenzaldehyd.* Die entstandene *Hydroxamsäure* läßt sich wegen ihrer Zersetzlichkeit schwer untersuchen, Smp. 73 bis 76° unter Zers. III. *Aliphatische Aldehyde.* 1. *Önanthol.* Die entsprechende *Hydroxamsäure*, $C_7H_{15}O_2N$, aus Benzol glänzende, weiße

---

[1] Gazz. chim. ital. **31**, II, 15—26. — [2] Accad. dei Lincei Rend. [5] **5**, 120; **10**, I, 249; Gazz. chim. ital. **27**, II, 357; **30**, I, 593; JB. f. 1897, S. 548; vgl. auch das folgende Referat.

Schuppen, Smp. 75 bis 76°. 2. *Formaldehyd. Formhydroxamsäure.* Heftige Rk. 3. *Acetaldehyd.* Rk. muß unter Kühlung vorgenommen werden. Analog reagieren *Propion-*, *Butter-*, *Valeraldehyd*, von den Diketonen *Glyoxal* und *Suberal.* *Wg.*

Angelo Angeli und Francesco Angelico. Neue Untersuchungen über die Nitrohydroxylaminsäure [1]). — Das mit dem Natriumsalz der Nitrohydroxylaminsäure und Silbernitrat durch doppelte Umsetzung erhaltene gelbe Silbersalz zerfällt leicht nach der Gleichung $AgON:NOOAg = NO_2Ag + NO + Ag$. Außer mit Aldehyden reagiert der Rest (NOH)'' mit Glyoxal und Suberal, nicht aber mit Glucose, Lactose, o-Nitrobenzaldehyd, Salicylaldehyd, Helicin und Opiansäure. Die entstehenden Hydroxamsäuren wurden nach folgender Gleichung gespalten: $HON:C(OH)R + H_2O = RCOOH + H_2NOH$. Es ergibt sich daraus eine neue Spaltungsgleichung der Nitrohydroxylaminsäure: $H_2N_2O_3 + H_2O = HNO_2 + O + H_2NOH$. Der Versuch, Nitrohydroxylaminsäure aus Nitriten und Hydroxamsäuren zu erhalten, hatte keinen guten Erfolg. Aus Analogie mit der Nitrohydroxylaminsäure, die auch die Gruppe (NOH)'' leicht abgibt, erteilten Vff. der Hydroxylaminsulfonsäure und der Benzolsulfonhydroxamsäure die Formeln $HON:SO(OH)_2$ und $HON:SO(OH)C_6H_5$. *Wg.*

Angelo Angeli und Francesco Angelico. Untersuchung über einige Stickstoffverbindungen [2]). — Wenn man Hydroxylaminsulfat in der Kälte mit neutralisierter Caroscher Säure oxydiert, bis keine Reduktion von Fehlingscher Lsg. mehr bemerkbar ist, zeigt das erhaltene Oxydationsprod. mit Aldehyden Hydroxamsäurereaktion. Vff. schließen daraus, daß es die Gruppe NOH oder $NH(OH)_2$ enthalten muß, denn es ist früher nachgewiesen worden, daß der Rest NOH auf diese Weise mit Aldehyden reagiert. *Wg.*

Angelo Angeli. Über einige Säuren des Stickstoffs [3]). — Die Nitrohydroxylaminsäure kann betrachtet werden als Oxydationsprod. der untersalpetrigen Säure $(HNO)_2$ und als Reduktionsprod. der salpetrigen Säure $(HNO_2)_2$. Während aber die letztere nur ausnahmsweise dimol. auftritt, sind in der untersalpetrigen Säure die N-Atome sehr fest verbunden, so daß sie höchstens unter H_2O-Abspaltung in Stickoxyd zerfällt, während die Nitrohydroxylaminsäure sich in den Rest NOH und in die salpetrige Säure spaltet. Wie diese verhalten sich die Hydroxylaminsulfonsäure und die Benzolsulfonhydroxamsäure. Bei der Addition von Aldehyden an den Rest (NOH)'' scheint dieser wie sein Hydrat $NH(OH)_2$ zu reagieren. Dem Hydrat $HN(OH)_2$ entspricht die unterphosphorige Säure $HP(OH)_2$, von der Additionsprodd. mit Aldehyden seit langem bekannt sind. *Wg.*

A. Senier. Die Darstellung von Stickoxyd als Vorlesungsversuch [4]). — Wenn man Stickoxyd durch Einw. von NO_3H auf Cu herstellt, so erhält man infolge eintretender Verd. der Säure durch das gebildete W. auch N_2O_3 bzw. NO_2. Vf. empfiehlt die Rk. so auszuführen, daß man konz. Salpetersäure auf Kupferdrehspäne tropfen läßt, so daß die in Rk. getretene und nun verd. Säure nicht mit dem Kupfer weiter in Berührung

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 10, I, 249—255. — [2]) Daselbst [5] 10, II, 303—307. — [3]) Daselbst, S. 158—161. — [4]) Chem. News 83, 33—34.

bleibt, was durch eine einfache Apparatur zu erreichen ist. Man erhält dann bei Ausschluß von Sauerstoff farbloses Gas. *Wg.*

Rud. Wegscheider. Über die Zersetzung des Ammoniumnitrits [1]). — A. Angeli und G. Boeris [2]) haben gezeigt, daß die Zers. von Ammoniumnitrit in wäss. Lsg. zu N und H_2O durch den Zusatz gleichioniger Salze beschleunigt wird, was zu der Annahme geführt hat, daß die genannte Zers. des Ammoniumnitrits eine Rk. der undissoziierten Moll. darstelle. Es wird gezeigt, daß die Reaktionsbeschleunigung durch gleichionige Elektrolyte sich auch bei Annnahme einer Ionenreaktion erklären lasse, indem die Beschleunigung nur auf der Vermehrung der Konz. des einen Ions beruhe, welche den verzögernden Einfluß des Rückganges des Dissoziationsgrades überkompensiert. Für die einfache Rechnung, welche dies beweist, genügt die Annahme der Gültigkeit des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes oder auch eines Gesetzes für das Dissoziationsgleichgewicht von der Form der Rudolphischen oder van't Hoffschen Gleichungen. *Wg.*

Ber Suler. Beiträge zur elektrolytischen Reduktion der Nitrite [3]). — In Verfolg der Untersuchungsergebnisse Ihles [4]), der fand, daß bei der Elektrolyse von Salpetersäure Art und Menge der an der Kathode erscheinenden Reduktionsprodd. hauptsächlich von Stromdichte und Konz. des Elektrolyten abhängt, untersucht Vf. die Reduktionsvorgänge bei der Elektrolyse der Nitrite unter verschiedenen Bedingungen der Konz., Temperatur und Stromdichte und analysiert die hierbei sich bildenden Reduktionsprodd. quantitativ, wobei er sich auf die hauptsächlichsten, NH_3 und NH_2OH, beschränkt. Hierzu mußten zunächst Bestimmungsmethoden von NH_3, NH_2OH und NO_2H nebeneinander ausgearbeitet werden, da die von Zechlin ausgeführten nicht einwandfrei schienen. Für die Bestimmung des Hydroxylamins erwies sich ein Verfahren von Mayeringh als brauchbar, nach welchem NH_2OH mit Fehlingscher Lsg. titriert wird. Die Ggw. von NH_3 und NO_2H stört hierbei nicht. NH_3 wurde bestimmt, indem es aus mit entsprechenden Mengen KOH, $CuSO_4$ und Eisenpulver versetzter Analysenflüssigkeit abdestilliert und in vorgelegter Schwefelsäure aufgefangen und titriert wurde. Das vorhandene Hydroxylamin wird dabei nach der Gleichung $4\,CuO + 2\,NH_2.OH = N_2O + 2\,Cu_2O + 3\,H_2O$ zerstört. NO_2H endlich wurde durch Titration mit Permanganat in der im Destillierkolben zurückbleibenden, von NH_3 und NH_2OH befreiten Fl. bestimmt. Durch. Dest. mit Eisenoxydulhydrat läßt sich auch der Gesamtstickstoff als NH_3 ermitteln und durch Differenzbestimmung die NO_2H feststellen, doch wurde von dieser Bestimmungsweise abgesehen. Bei der Elektrolyse diente als Diaphragma eine mäßig poröse Tonzelle, als Anodenflüssigkeit konz. K_2CO_3-Lsg., als Anode ein schmales Pt-, als Kathode ein Zn-Blech in Cylinderform. Der *Einfluß der Konzentrationsänderung* ergab sich als sehr groß hinsichtlich der Bildung von $NH_2.OH$ und NH_3, und zwar derart, daß die $NH_2.OH$-Ausbeute mit der Verdünnung steigt, mit der Konzentrierung fällt, während bei dem NH_3 das Umgekehrte zutrifft. Bei *Veränderung*

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **36**, 543—545. — [2]) Gazz. chim. ital. **22**, II, 349. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. **7**, 831—842 u. 847—855. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **19**, 572.

der Stromdichte ergibt sich für die Stromausbeute an beiden Reduktionsprodd. ein Maximum bei 2 Amp. pro qdcm. Der *Einfluß der Temperatur* endlich ist der folgende: Die Hydroxylaminausbeute wird durch niedere Temperatur begünstigt, durch Temperaturerhöhung rapid herabgesetzt. Auf die NH_3-Ausbeute hat Erniedrigung der Temperatur unter Zimmertemperatur keinen Einfluß, Versuche bei höherer Temperatur mußten wegen der hierbei eintretenden Verluste an gasförmigem NH_3 unterbleiben. *Wg.*

P. F. Frankland und R. C. Farmer. Flüssiges Stickstoffperoxyd als Lösungsmittel [1]). — Während die meisten anorganischen Salze von flüssigem Stickstoffperoxyd meist nicht gelöst werden, werden organische Verbb. teilweise unter Veränderung, teilweise ohne eine solche in Lsg. gebracht. So werden organische Säuren, Halogen- und Nitroverbb., sowie Chinone bei der Lsg. nicht verändert, während hydroxylhaltige Stoffe angegriffen werden. Anilinderivate werden diazotiert, Anthracen in Antrachinon übergeführt. Das Lösungsmittel besitzt keine elektrolytische Dissoziationskraft, da die Leitfähigkeit der Lsgg. organischer Säuren unmeßbar klein ist. Mol.-Gew.-Bestst. ergaben sich für Essigsäure und Benzoësäure und einige ihrer Derivate. Für die Di- und Trinitrophenole ergibt sich das normale Mol.-Gew. Die mol. Siedepunktserhöhung war für 100 g Lösungsmittel 13,7. *Wg.*

W. A. Withers und G. S. Fraps. Die Bestimmung der Nitratbildungsgeschwindigkeit in einigen Düngemitteln [2]). — Der Wert eines Düngemittels hängt ab von der Leichtigkeit, mit der es von der Pflanze assimiliert werden kann. Da es Nitrate sind, in die schließlich alle in den Boden gebrachten N-Verbb. der Düngemittel übergehen, und diese auch am leichtesten von fast allen Pflanzen aufgenommen werden, so hat der Vf. die Nitratbildung einiger Düngerarten im Boden untersucht. Es ergab sich, daß die Nitratbildung in Blut als Düngemittel um so schneller verläuft, je verdünnter es in den Boden gebracht wurde. Ordnet man die untersuchten Düngemittel nach dem Grade, in dem sie Nitratbildung im Boden zeigen, so ergibt sich dieselbe Ordnung, die für ihre Löslichkeit in Kaliumpermanganatlösung und für die Wirkung auf die Pflanze sich ergibt. Eine Ausnahme bildet Ammoniumsulfat, was für den ersteren Fall an letzte Stelle zu stehen kommt. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich 1. darin, daß gewisse nitrifizierende Bakterien organischen Stickstoff dem Ammoniakstickstoff vorziehen, 2. darin, daß Ammoniumsulfat direkt oder infolge eintretender Säurebildung die Tätigkeit der nitrifizierenden Bakterien hemmt. Es ist aus letzterem Grunde daher in allen Fällen angebracht, $CaCO_3$ dem Boden außerdem zuzusetzen, wodurch die Nitratbildung bei allen untersuchten Düngemitteln beschleunigt und die obige Ordnung etwas geändert wird. *Wg.*

A. Beddies. Über Nitrifikation und Denitrifikation [3]). — Eine frühere Arbeit [4]) über Nitronitrosodüngerbakterien in Dauerform wird durch eine experimentelle Untersuchung über das Verhalten von nitrifizierenden neben denitrifizierenden Bakterien ergänzt. Als Versuchsboden diente gereinigter Sand, der mit einer sehr schwachen, 0,1 Proz. N

---

[1]) Chem. Soc. J. 79, 1356—1373. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 23, 318—326. — [3]) Chemikerzeit. 25, 523—524. — [4]) Daselbst 23, 645; JB. f. 1899, S. 467.

enthaltenden Ammoniumsulfatlsg. durchfeuchtet war. Es ergab sich, daß der bei Verwendung von unsterilem Sand innerhalb zehn Tagen eintretende N-Verlust von 50 Proz., der durch Zusatz von Strohinfus um weitere 10 Proz. gesteigert wurde, durch bloßen Zusatz nitrifizierender Kulturen nur unvollständig, durch Zusatz von Humuslsg. als Gegenmittel weitgehend, durch kombinierten Zusatz von nitrifizierenden Kulturen und Humuslsg. am vollständigsten herabgesetzt wurde. Zur Erlangung dieser günstigen Resultate ist Abstumpfung der sauren Humuslsg. mit $CaCO_3$ erforderlich. *Wg.*

G. Ampola und C. Ulpiani. Die Denitrifikation im Ackerboden[1]. — Da nach den Versuchen der Vff. bei Ggw. von organischer, assimilierbarer Substanz und Bakterien das Natriumnitrat vollständig in N übergeführt wird, so muß in der Zeit der Nitrifikation, um eine völlige Nitratausnutzung zu erzielen, die Zugabe von organischer Substanz so weit als möglich vermieden werden. Weiterhin stellen die Vf. fest, daß Calciumnitrat als Düngemittel dem allgemein angewandten Natriumnitrat vorzuziehen sei, da ersteres eine weit größere Widerstandsfähigkeit gegen die denitrifizierenden Bakterien besitze. Unter den natürlichen Bedingungen, unter denen Calciumnitrat vorhanden ist, kann daher die Pflanze den nötigen Stickstoff aus diesem aufnehmen, und die nitrifizierenden Bakterien können ihre Tätigkeit zugunsten der Pflanze ausüben. *Wg.*

Robert Hasenclever. Über Neuerungen in der Salpetersäurefabrikation[2]. — Das Verfahren von Uebel zur Darst. von *Salpetersäure*, wie es in der Fabrik Rhenania neuerdings zur Ausführung gelangt, beruht auf der Beobachtung, daß beim Erhitzen von Bisulfat mit wäss. H_2SO_4 bis 300° nur W. entweicht unter Bildung von Polysulfat, welches als Ersatz für konz. H_2SO_4 zur Zers. des $NaNO_3$ dient, und daß beim Einlassen von noch HNO_3- und wasserhaltigem, also durch nur gelindes Erhitzen von starker HNO_3 befreitem Bisulfat in hocherhitztes (300°) Bisulfat die Austreibung der letzten Reste von HNO_3 und W. erfolgt. Durch zweckmäßige Kombination zweier nebeneinander liegender Salpetererhitzungskessel wird eine kontinuierliche Dest. der HNO_3 erzielt. Die Einzelheiten des Verfahrens werden mitgeteilt und der App. von Uebel bildlich dargestellt. *Gthr.*

C. H. Volney. Die Fabrikation von Salpetersäure. I. Teil[3]. — Vf. unterzieht die in den letzten 30 Jahren eingeführten Neuerungen bei der technischen Herstellung von *Salpetersäure* einer Besprechung. Er teilt Versuche mit, die entscheiden sollten, ob die Zers. von $NaNO_3$ im Vakuum bei niedrigeren Temperaturen erfolgt als bei gewöhnlichem Druck. Bei 300 mm Druck destilliert aus einem Gemisch von 100 g $NaNO_3$ + 110 g konz. H_2SO_4 zwischen 45 bis 77° Monohydrat über, wobei die Temperatur des Retorteninhalts 65 bis 100° beträgt. In zweiter Phase wirkt Natriumpolysulfat auf den Rest $NaNO_3$ ein, wobei die Temperatur des Retorteninhalts 100 bis 129° beträgt und fast reines Monohydrat überdestilliert. Bei 760 mm Druck finden die gleichen Rkk. statt. Die Temperaturen des Retorteninhalts betragen hierbei in der ersten Phase 97 bis 122°, in der zweiten Phase 130 bis 165°. *Gthr.*

---

[1] Gazz. chim. ital. **31**, I, 185—221. — [2] Chem. Ind. **24**, 189—191. — [3] Chem. Soc. Ind. J. **20**, 544—546.

C. H. Volney. Die Fabrikation von Salpetersäure. II. Teil [1]. — Fortsetzung der vorstehend referierten Abhandlung des Vfs. — Bei 150 bis 110 mm Druck findet die erste Phase der Einw. von H_2SO_4 auf $NaNO_3$ bei etwa 74°, die zweite Phase bei etwa 85° statt. Hierbei ist in beiden Phasen die Temperatur der übergehenden Monohydratdämpfe niedriger als 30°; die Temperatur des Erhitzungsbades steigt bis 140°. Die gewonnene HNO_3 ist konz. und rein. Ähnliche Versuche wurden unter Verwendung von H_2SO_4 von 60° Bé angestellt; hierbei ergab sich, daß es keinen Vorteil bietet, im Vakuum zu destillieren; denn die Umsetzungstemperatur ist so weit durch das W. der H_2SO_4 herabgesetzt, daß die erhaltene HNO_3 keine Zers. erleidet. *Gthr.*

Oskar Guttmann. Die Salpetersäureapparate von Guttmann-Rohrmann und Dr. F. Valentiner [2]. — Es werden die App. von Valentiner und von Rohrmann-Guttmann zur Erzeugung von Salpetersäure einer vergleichenden Kritik unterzogen, die zu der Schlußfolgerung führt, daß der Valentinersche App. vor dem Guttmann-Rohrmannschen keinerlei Vorteile bietet, dagegen sehr bedeutende Nachteile, so daß der Vergleich für den Valentiner-App. zwischen 30 und 100 Proz. schlechter ausfällt. Im einzelnen ergibt der Vergleich folgendes: Arbeitszeit ist in beiden App. die gleiche, die Ausbeute ist die theoretische. Im Valentinerschen App. erhält man fünf verschiedene Säuren, im Guttmann-Rohrmannschen nur Säure einer Konz., die höher ist als die, die man durch Vermischung der Valentinerschen Säure erhält. Der Untersalpetersäuregehalt der Valentinerschen Säure ist doppelt so groß als der im App. des Vfs. gewonnene. In der Valentinerschen Säure ist Chlor enthalten, nicht in der vom Vf. hergestellten. Die Kosten für Instandhaltung, Kohle, Arbeiter usw. sind bei dem App. von Valentiner größer. *Wg.*

Valentiner und Schwarz. Die Salpetersäureapparate von Guttmann-Rohrmann und Dr. F. Valentiner. (Erwiderung [3]). — Die Kritik von Oskar Guttmann (vgl. das vorige Referat) wird als völlig unsachlich zurückgewiesen. *Wg.*

Oskar Guttmann. Die Salpetersäureapparate von Guttmann-Rohrmann und Dr. F. Valentiner [4]. — Vf. hält die Ergebnisse seiner Untersuchung (vgl. die vorigen Referate) als durchaus wissenschaftlich aufrecht. *Wg.*

Valentiner und Schwarz. Entgegnung auf den Artikel Oskar Guttmanns in der Nr. 23 der Zeitschrift für angewandte Chemie vom 4. Juni 1901 [5]. — Die Entgegnung enthält sachlich nichts Bemerkenswertes. *Wg.*

Victor H. Veley und J. J. Manley. Physikalische Eigenschaften von Salpetersäurelösungen [6]. — Es werden die DD. von Salpetersäurelsgg. mit Beziehung auf ihre Zusammenziehung und das Brechungsvermögen untersucht. Es zeigt sich, daß die physikalischen Größen sich diskontinuierlich nur an solchen Punkten ändern, in denen ein einfaches mol.

---

[1] Chem. Soc. Ind. J. 20, 1189—1191. — [2] Zeitschr. angew. Chem. 14, 413—420 (1901). — [3] Daselbst, S. 495 (1901). — [4] Daselbst, S. 571 (1901). — [5] Daselbst, S. 658—659 (1901). — [6] Lond. R. Soc. Proc. 68, 128—129; 69, 86—119.

Verhältnis zwischen W. und Salpetersäure besteht. Diese Konzentrationsverhältnisse entsprechen Hydraten mit 14, 7, 4, 3, 1,5 und 1 Mol. W. Auch bei Konzz. zwischen 95 und 100 Proz. ist eine Diskontinuität zu beobachten. Diese ist vielleicht nicht durch eine Hydratbildung zu erklären. Die Punkte, an denen diskontinuierliche Änderungen eintreten, sind nicht scharf, sondern es existieren Gebiete allmählichen Übergangs. Die spez. Refraktion nach den Formeln von Gladstone und Dale und nach Lorentz nimmt mit steigender Konz. ab, die nach der Pulfrichschen Formel berechnete Refraktion bleibt in benachbarten Konzz. annähernd konstant. *Wg.*

Adolf Eckstädt. Die Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff [1]). — Es wurde die Rk. zwischen NO_3H und HJ untersucht, wobei der Einfluß von NO_2H, gelöstem Sauerstoff, ferner von NO, NO_2, J'_3, von $H^{\cdot}$ und gewissen Kationen zu berücksichtigen war. Um die Rk. untersuchen zu können, mußte zunächst eine die Rk. stark beschleunigende Keimwirkung von Verunreinigungen der Luft, ferner die beschleunigende Wirkung von Rissen in den Reaktionsgefäßen beseitigt werden. Es wurde darauf untersucht: 1. *die Rk. zwischen* NO_2H *und HJ*, 2. *zwischen* NO_3H *und HJ*. Für die letztere ergibt sich die Reaktionsgleichung $NO'_3 + 2H^{\cdot} + 2J' = NO'_2 + H_2O + 2J'$. Durch Harnstoffzusatz wird die Rk. verlangsamt, entsprechend der Tatsache, daß dadurch die mit HJ rascher reagierende NO_2H verbraucht wird. Bei Untersuchung einer großen Anzahl Kationen auf ihren katalytischen Einfluß ergab sich ein solcher für $Fe^{\cdot\cdot}$, dessen Wirkung sich durch Bildung einer Ferrojodwasserstoffsäure erklären läßt. Ausgeschiedenes Jod verlangsamt die Rk., wie dies anderwärts von Ostwald und Price u. a. festgestellt wurde. Versuche zur Aufklärung der Wirkung von Keimen ergaben, daß die Erscheinung jedenfalls nicht auf Verunreinigungen durch Fe zurückzuführen sei. Bei Untersuchung der Rk. zwischen NO_3H, NO_2H und HJ ergibt sich eine Erhöhung der Umsetzungsgeschwindigkeit zwischen HJ und HNO_2, entsprechend der Vergrößerung der H-Ionenkonz. HCl hat die gleiche Wirkung. *Wg.*

W. A. Ssaposhnikow. Das chemische Gleichgewicht bei der Reduktion der Salpetersäure durch Stickoxyd [2]). — Vf. untersuchte früher [3]) die Rk. $3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$, bei welcher sich die Gleichgewichtskonstante nach der Gleichung berechnet: $K = \frac{C^3_{HNO_2}}{X^2 C^2_{HNO_3}}$, wo C_{HNO_2} und C_{HNO_3} die Konzz. von HNO_2 und HNO_3 bedeuten und mit X der Dissoziationsgrad von HNO_3 in wäss. Lsg. bezeichnet wird. Jetzt untersucht er die umgekehrte Rk. $HNO_3 + 2NO + H_2O = 3HNO_2$. Vf. arbeitete mit Lsgg. von HNO_3, deren Konz. von 0,05- bis 3fach normal variierte. Nur einzelne Versuche wurden mit HNO_3, D. 1,4, und mit chemisch reiner HNO_3, D. 1,52, ausgeführt. Vf. führte seine Versuche im App. aus, den Timofejew für die Bestimmung der Löslichkeit von Gasen in Fll. konstruierte. Es wurde mit chemisch reinem NO gearbeitet. Bei 0,05-n-HNO_3 wurde das Schütteln mit NO 25 Stdn. fortgesetzt, bei starker HNO_3, D. 1,4, nur einige Minuten. Nachdem das

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 29, 51—94. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 33, 506—516. — [3]) Daselbst 32, 375; JB. f. 1900, S. 237.

Gleichgewicht eingetreten war, wurde der Gehalt an HNO_2 und HNO_3 bestimmt. Die HNO_2 wurde mittels $KMnO_4$ bestimmt, wobei die in W. l. Menge NO in Betracht gezogen wurde. Bei den schwächeren Lsgg. wurde noch die elektrische Leitfähigkeit bestimmt. Die HNO_3 wurde auf elektrolytischem Wege gemessen, außerdem nach der Methode von Schulze-Tiemann, nachdem die HNO_2 und das NO durch $KMnO_4$ in HNO_3 umgewandelt waren. Von dem gefundenen Gesamtstickstoff wurden die N-Mengen für HNO_2 und NO abgezogen. Das Schütteln der HNO_3-Lsg. mit NO geschah bei einer Temperatur von 20 bis 25° zuerst in der Luft, dann im Thermostaten, in dem die Lsg. ungefähr 24 Stdn. stehen gelassen wurde. In einer Tabelle gibt Vf. die nach der obigen Gleichung berechneten Gleichgewichtskonstanten an. *Lw.*

Rudolf Hefelmann. Zur Verschärfung der Diphenylaminreaktion auf Salpetersäure[1]). — Der von R. Cimmino empfohlene Zusatz von HCl bei der Diphenylaminreaktion erhöht tatsächlich ihre Empfindlichkeit. Die gleiche Empfindlichkeit erhält man, wenn man eine Lsg. von Diphenylamin in konz. HCl zu etwa 5 ccm W. fügt und davon 1 ccm mit 2 ccm konz. H_2SO_4 durchschüttelt. Für den Nachweis der NO_3H in Milch verwendet man vorteilhaft die Zonenreaktion im Serum von der Chlorcalciumfällung nach F. Soxhlet. Um eine empfindliche Rk. auch mit dem natürlichen oder Essigsäureserum zu erhalten, verfährt man folgendermaßen: 1 ccm Milchserum wird mit der Lsg. von einigen Körnchen Diphenylamin in konz. H_2SO_4 unterschichtet. Alsdann streut man NaCl-Körnchen auf die Oberfläche, die niedersinkend und die H_2SO_4-Schicht erreichend HCl-Gas entwickeln, das das an der Berührungsfläche für eine schöne Entwickelung der Zonenrektion schädliche Serumeiweiß in die Höhe treibt. *Wg.*

G. Fleury. Über den toxikologischen Nachweis von Salpetersäure[2]). — Um den Nachweis einer Salpetersäurevergiftung zu erleichtern, empfiehlt der Vf. folgendes Verfahren: Man zieht das fein zerkleinerte Untersuchungsobjekt mit A. aus, filtriert, versetzt das Filtrat mit Kalkhydrat, läßt 12 Stdn. zur Zers., eventuell unter Ä., stehen, filtriert, dampft zur Trockne ab, nimmt mit A. von 95 Proz. auf, verjagt den A. und prüft die wäss. Lsg. des Rückstandes. Es wird auf diese Weise in Organteilen ein Fünftel der zugesetzten NO_3H wiedergefunden. *Wg.*

Herm. Noll. Bestimmung der Salpetersäure auf kolorimetrischem Wege[3]). — Es werden zunächst die bisher bekannt gewordenen Verfahren, die zum Nachweis bzw. zur Bestimmung von Salpetersäure mit Brucin auf kolorimetrischem Wege dienen, erwähnt. Die Methode des Vfs., die einfach und schnell ausführbar sein und zur Bestimmung der Salpetersäure in W. dienen sollte, ist die folgende: Man läßt auf 10 ccm des zu untersuchenden W. eine Lsg. von 0,05 g Brucin in 20 ccm H_2SO_4 vom spez. Gew. 1,840 unter Umrühren $^1/_4$ Min. einwirken und gießt die Mischung in einen Hehnerschen Cylinder, in dem sich 70 ccm W. befinden. Als Vergleichsflüssigkeit verwendet man eine Lsg. von 0,1871 g KNO_3 in 1 l W. Von dieser Lsg. werden 5 ccm, eventuell weniger zur

---

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 7, 200—202. — [2]) Ann. Chim. anal. appl. 6, 12—13; Ref. Chem. Centr. 72, I, 427. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 1317—1319 (1901).

Bestimmung verwandt. Es ist erforderlich, daß die Vergleichsflüssigkeit mit destilliertem W. auf 10 ccm aufgefüllt wird. Die Vergleichslsg. muß dem Salpetersäuregehalt des W. angepaßt sein. Man gibt nun zur Vergleichslsg. auch die Brucinschwefelsäure, läßt ebenfalls $^1/_4$ Min. einwirken und gießt das Gemisch in den anderen mit 70 ccm W. beschickten Hehnerschen Cylinder und kolorimetriert. Das Verfahren gibt bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln, verglichen mit den Verfahren von Marx-Trommsdorf, Schulze-Tiemann und Henriet, befriedigende Resultate. *Wg.*

A. P. van Gelder. Bemerkungen zur Analyse von Salpetersäure und gemischter Säure[1]. — Als empfehlenswertes Verfahren zur Berechnung der Analysen von *gemischten Säuren* bezeichnet Vf. die Berechnung der niedrigen N-Oxyde in Verb. mit H_2SO_4 als Nitrosulfonsäure, wenngleich technisch die Berechnung auf N_2O_3 oder N_2O_4 meist vorgezogen wird. Für konz. HNO_3 erscheint die Berechnung auf ursprüngliche HNO_3 und auf Gesamtwert an N_2O_4 am zweckmäßigsten. *Gthr.*

C. W. Volney. Zersetzung von Natriumnitrat durch Schwefelsäure[2]. — Wenn man ein Gemisch von Schwefelsäure und Natriumnitrat auf eine Temperatur unter 100° so lange erwärmt, als Salpetersäure destilliert, so besteht der Retortenrückstand aus unzers. Salpeter und einem Öle, das beim Abkühlen kristallisiert und annähernd die Zus. $NaH_3(SO_4)_2$ hat. Führt man die Dest. bei 121° aus, so erhält man als Rückstand nur $NaHSO_4$. Zuerst destilliert hierbei reine, später eine etwas verd. Salpetersäure. *Wg.*

Vl. Stanek. Vorrichtung zur Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten nach der Methode Schulze-Tiemann[3]. — Bei der Bestimmung des N in Nitraten nach Schulze-Tiemann wird das in dem Zersetzungskolben frei gemachte NO über verd. Lauge in einem Meßrohr aufgefangen; nach Übertragung des letzteren in einen hohen, mit ausgekochtem W. gefüllten Cylinder und nach einigem Warten werden Vol. und Temperatur abgelesen. Vf. hat die Vorrichtung so umgestaltet, daß das Übertragen des Meßrohres vermieden wird. Zur Prüfung der Reinheit des aufgefangenen NO wird dasselbe aus der Bürette, in der die Volummessung erfolgte, in ein Absorptionsgefäß gepreßt, der nicht absorbierte Rest nach Rückführung in die Bürette gemessen und das gefundene Vol. von dem anfänglich bestimmten abgezogen. Als Absorptionsflüssigkeit kann gesättigte Ferrosulfatlsg. oder alkalische Permanganatlsg. dienen. Die Prüfung ist erforderlich, wenn neben den Nitraten Substanzen vorhanden sind, die in KOH nicht absorbierbare Gase entwickeln könnten. *Wg.*

E. P. Perman. Notiz über den Nachweis und die Bestimmung von Salpetersäure in Verbindung mit Alkalimetallen[4]. — Vf. beobachtete, daß, wenn man Nitrate mit dem Sulfat eines Metalles, ausgenommen der Alkalien, erhitzt, die Nitrate zers. werden. Es läßt sich diese Rk. zum Nachweis und zur Bestimmung der Salpetersäure in Nitraten verwenden. Zur quantitativen Bestimmung erhitzt man das Gemisch von Nitrat und entwässertem Alaun 10 Min. mit der vollen Flamme eines Bunsenbrenners,

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **20**, 339. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **23**, 489—492. — [3]) Zeitschr. f. Zuckerind. Böhm. **25**, 356—358; Ref. Chem. Centr. **72**, I, 1216. — [4]) Chem. News **83**, 193.

nachdem man es vorher gewogen hat. Der Gewichtsverlust entspricht dem Gehalt der Mischung an N_2O_5. Bei Ggw. von Chloriden läßt sich die Methode wegen deren Flüchtigkeit natürlich nicht anwenden. *Wg.*

C. H. Shepard. Bestimmungen mit dem Nitrometer [1]). — Vf. behandelt 0,5 g Kaliumnitrat mit 32 ccm Schwefelsäure verschiedener Konz. im Nitrometer bei 20°. 98,03%ige Schwefelsäure liefert 222 ccm Stickoxyd, berechnet auf 1 g Nitrat, 80,4%ige 226,2 ccm. Danach absorbieren also die beiden Säuren auf 32 ccm 4,02 ccm Stickoxyd bzw. 0,0628 ccm. Nach Lunge beträgt die Löslichkeit nur 0,035 ccm. Deshalb empfiehlt der Vf. zur Benutzung eine Säure von 95 Proz. *Wg.*

H. Pellet. Zur Bestimmung des Salpeterstickstoffs in explosiven und anderen Substanzen [2]). — Zum Artikel von Baucher [3]) bemerkt Vf., daß er die Schloesingsche Methode unverändert anwendet und seine eigene Arbeitsweise [4]) veröffentlicht hat. *Wg.*

Werner Kober. Über den Einfluß geringer Perchloratmengen auf die Explosion von Schießpulver [5]). — Die Explosion von Schießpulver mit einem Gehalt von 0,04 bis 0,05 $KClO_4$ beim Besetzen von Bohrlöchern hat zur Vermutung geführt, daß das ClO_4K, das bekanntlich mit S beim Schlag zur Explosion gebracht werden kann, dafür verantwortlich zu machen sei. Vf. kommt auf Grund eigener Versuche und anderer diesbezüglicher Mitteilungen zu dem Ergebnis, daß vielmehr die beim Ausspringen der Bohrer in hartem Gestein entstehenden Splitter nachträglich Erplosionen verursachen können, weshalb für ihre Entfernung zu sorgen sei. *Wg.*

W. Ramsay und M. W. Travers. Argon und seine Begleiter [6]). — Vff. unterwerfen die früher von ihnen entdeckten neuen Gase der atmosphärischen Luft einer eingehenden Untersuchung und stellen zunächst fest, daß das früher von ihnen einem neuen Gase, dem „Metargon", zugeschriebene Spektrum, welches sie neben dem des Argons beobachten konnten, Verbb. des Kohlenstoffs zugeschrieben werden müsse. Das für die Bestimmung seiner Konstanten verwandte Neon wurde aus einer 15 l betragenden Menge unreinen Argons von diesem durch fraktionierte Dest. und von dem ihm noch beigemengten Helium mit Hilfe flüssigen Wasserstoffs durch ein kompliziertes Fraktionierungsverfahren getrennt; Krypton und Xenon wurden gewonnen aus Siederückständen flüssiger Luft, die zum Kühlen gebraucht worden war. Die darin noch enthaltene Menge O wurde mittels Wasserstoffs, der Stickstoff durch eine erhitzte Mischung von Kalk und Magnesium entfernt. Zur weiteren Trennung von Argon, Krypton und Xenon dienten wieder komplizierte Verfahren der fraktionierten Dest. Die Dichten der Gase wurden gefunden zu:

Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon
1,98	9,96	19,96	40,78	64,0

Für die Einatomigkeit der Gase spricht 1. das Verhältnis zwischen ihren spez. Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Vol., das zu 1,66 gefunden wird, 2. die Tatsache, daß, wenn man die Dichten gleich den

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 23, 267—268. — [2]) Ann. Chim. anal. appl. 5, 446—447; Ref. Chem. Centr. 72, I, 203. — [3]) Ann. Chim. anal. appl. 5, 373. — [4]) Compt. rend. 83, 483. — [5]) Chemikerzeit. 25, 1084. — [6]) Zeitschr. physik. Chem. 38, 641—689; vgl. auch JB. f. 1900, S. 241.

Atomgewichten setzt, für die Gase kein Platz im periodischen System ist. Das Brechungsvermögen nimmt von Helium zu Xenon in der oben angegebenen Reihenfolge zu. Die Zusammendrückbarkeit von Helium nimmt mit steigendem Drucke ab. Neon wird bei hohen Drucken zu wenig zusammendrückbar. Argon ist stärker zusammendrückbar als Neon und Krypton noch mehr, Xenon befindet sich unterhalb der kritischen Temperatur; deshalb ist seine Zusammendrückbarkeit sehr groß. Das berechnete Atomvol. des Argons ist insofern unregelmäßig, als es bei Aufnahme in die Atomvolumkurve eine Richtungsumkehr erfordert, die außerdem nur noch bei Jod zu bemerken ist. Die quantitativen Beziehungen der Eigenschaften der Elemente zu ihrer Stellung im periodischen System zeigen noch unerklärliche Unregelmäßigkeiten. *Wg.*

G. D. Liveing und James Dewar. Über das Spektrum der leicht flüchtigen Gase der atmosphärischen Luft, die bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs nicht kondensiert werden[1]. — Vff. kondensierten atmosphärische Luft unter Atmosphärendruck bei einer Temperatur unter — 200°, bis sie 200 ccm Fl. erhielten, und destillierten bei — 210° 10 ccm davon in ein noch kälter gehaltenes Gefäß über. Dieses Gas enthielt 43 Proz. Wasserstoff, 6 Proz. Sauerstoff und 51 Proz. andere Gase, wie N, A, Ne, He u. a. Diese Gase wurden nun unter Zwischenschaltung eines mit flüssigem Wasserstoff gekühlten U-Rohres in evakuierte U-Röhren zur spektralanalytischen Untersuchung übergeführt. Diese ergab außer dem Spektrum von He, Ne und H eine große Reihe bisher unbekannter, wenig heller Linien. Ein Vergleich dieser Linien mit gewissen Linien des Spektrums von Nebelflecken ergab keine Übereinstimmung, dagegen wurde in einem Gasgemisch, das nicht das in flüssigen Wasserstoff gekühlte U-Rohr passiert hatte, eine Linie $\lambda = 5007,7$ gefunden, aus der auf die Anwesenheit einer auch in den Nebelflecken nachweisbaren Substanz geschlossen werden mußte. Desgleichen wurden einige Linien aufgefunden, deren Lage mit der im Spektrum der Sonnenkorona und des Nordlichts beobachteten übereinstimmt. Die große Wasserstoffmenge, die in dem untersuchten Gase gefunden wurde, läßt, wenn man von einem Gehalt des freien Wasserstoffs oder einer Neubildung des Gases absieht, schließen, daß ein Wasserstoffzufluß aus dem „interplanetaren Raum" zur Erdatmosphäre stattfindet. *Wg.*

G. D. Liveing und James Dewar. Trennung der am wenigsten flüchtigen Gase der atmosphärischen Luft und deren Spektra[2]. — Wenn man die weniger flüchtigen Teile der atmosphärischen Luft allmählich vergast, indem man die Temperatur allmählich steigen läßt, und die Spektra der entstehenden Gase spektralanalytisch untersucht, so erhält man nacheinander die Spektra von Argon, Krypton und Xenon. Der zur Dest. und Trennung der Gase angewandte App. ist beschrieben, und für sämtliche Linien sind die Wellenlängen bestimmt worden. Die wichtigsten Xenonlinien sind vier Linien im Orange, eine Gruppe grüner und einige helle, blaue Linien. Die für Krypton gefundenen Linien stimmen ungefähr mit den von Runge gefundenen überein, sind aber zahlreicher als die von letzterem bestimmten. *Wg.*

---

[1]) Sill. Amer. J. 11, 154—162. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 68, 389—398; Sill. Amer. J. [4] 12, 207—217.

Phosphor.

F. Fittica. Über die Zusammensetzung des amorphen Phosphors[1]). — Vf. brachte amorphen P mit amorphem B in Ggw. von getrocknetem PbO durch Erhitzen bis auf etwa 205° zur Rk. und will neben $PbSO_4$, das mit weinsaurem Ammonium sich ausziehen läßt, BN erhalten haben. Als Vf. den BN durch HNO_3, HCl, Königswasser, sowie Alkalilauge reinigte, das Pb ausfällte und die Waschwässer von H_2S befreite, ließ sich H_2SO_4 nachweisen, As_2S_3 hatte sich nicht gebildet, ein Beweis, daß der angewandte P kein As enthielt. Als B_2O_3 an Stelle von PbO benutzt wurde, trat nach Vf. Bildung von H_2O, H_2SO_4 und BN ein, und die Masse enthielt As oder As + Sb. Vf. schließt hieraus, daß P die Zus. N_2SH_2 besitzt. *Tr.*

Rud. Wegscheider und Felix Kaufler. Über die Allotropie des Phosphors[2]). — Für gelben und roten *Phosphor* nimmt Ostwald Polymorphie, Schaum hingegen chemische Polymerie an. Nach Vffn. nun sind es folgende 3 Gründe, die für die chemische Verschiedenheit (Isomerie, eventuell Polymerie) zu sprechen scheinen. 1. Das Verhalten der Schmelzen und Lsgg. des gelben P bei Einsaat von rotem P; 2. der große Unterschied beider Formen hinsichtlich der Rk.-Geschwindigkeiten und 3. vielleicht auch die langsame Einstellung des Gleichgewichtsdampfdruckes bei rotem P. *Tr.*

Konrad Stich. Zur Phosphorölfrage[3]). — Nach Vf. kann man in Phosphorölen noch 0,0002 P in 100 g Öl nachweisen, wenn man zeitweise das Dest.-Rohr lüftet. Vf. bespricht ferner die Darst. von Phosphorölen, sowie ihre Haltbarkeit beim längeren Aufbewahren. *Tr.*

I. Habermann und A. Oesterreicher. Über die Mitscherlichsche Phosphorprüfung bei Gegenwart von Alkohol[4]). — Nach Vffn. verhindert A. nicht bloß am Anfange bei dem Mitscherlichschen Dest.-Verfahren das Leuchten, sondern unter Umständen auch dauernd. Es läßt sich aber das Phosphorleuchten auch in Ggw. von A. zeigen, wenn man die bei dem genannten Verfahren erhaltenen alkoholreichen Fraktionen mit entsprechenden Mengen von destilliertem W. in Berührung bringt. Ein Fall bildet hierbei nur eine Ausnahme, wenn die zu prüfende Substanz außer P nur absoluten A. enthält, ein Fall, der praktisch kaum vorkommen wird, oder bei dem durch W.-Zusatz Abhilfe geschaffen werden kann. Vff. benutzen bei ihren Versuchen einen 2fach durchbohrten Korkstopfen, dessen eine Durchbohrung den absteigenden Ast des Luftkühlers, dessen andere einen Hahntrichter mit W. trägt, das man in das Kühlrohr einfließen läßt, sobald die P-Dämpfe in den oberen Teil gelangen. Man kann auch in gewöhnlicher Weise destillieren und dann im Dunkeln die einzelnen Fraktionen mit W. verdünnen, was ein Leuchten zur Folge hat. *Tr.*

Z. Halász. Ist das Blondlot-Dusartsche Verfahren in gerichtlich-chemischen Fällen verläßlich[5])? — Durch Versuche, welche Selmi

---

[1]) Chemikerzeit. **25**, 261; vgl. auch JB. f. 1900, S. 244. — [2]) Wien. Akad. Ber. **110**, IIb, 605—611. — [3]) Wien. klin. Wochenschr. **14**, 177—180; Ref. Chem. Centr. **72**, I, 796—797. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. **40**, 761—766. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. **26**, 438—450.

mit dem Gehirn eines an Phosphorvergiftung gestorbenen Individuums ausgeführt hatte und die in der Literatur nicht ganz richtig ausgelegt worden waren, war das Blondlot-Dusart-Verfahren zur *Phosphor*-Bestimmung angezweifelt worden. Vf. zeigt nun durch eine große Versuchsreihe, daß das genannte Verfahren an Zuverlässigkeit auch in gerichtlich-chemischen Fällen nichts zu wünschen übrig läßt, da selbst, wenn sich im Gehirn eine flüchtige P-Verb. bildet, dieselbe nicht mit W., sondern nur mit A. abdestillierbar ist und infolgedessen die Blondlot-Dusart-Rk. nicht zeigt. *Tr.*

P. Muckerji. Notiz über eine Methode zum Nachweise von freiem Phosphor [1]). — Das Prinzip dieser Methode ist die Phosphorescenz, welche mit H verd. P-Dämpfe im Dunkeln zeigen. Der zum Nachweis dienende App. besteht aus einer 3fach tubulierten Woulffschen Flasche. In dem mittleren Tubus befindet sich ein 11 Zoll langes und 0,5 Zoll weites Rohr, das am oberen Ende mit einem Korke verschlossen ist, in dem zweiten Tubus befindet sich ein langer Sicherheitstrichter, im dritten Tubus ein Gasableitungsrohr. Das mittlere Rohr ist nur lose eingesetzt, so daß Luft in geringer Menge mit eintreten kann. Die Flasche wird, wenn man auf P prüfen will, mit Zn und verd. H_2SO_4 beschickt und zunächst das ausströmende Gas im Dunkeln auf Phosphorescenz geprüft. Sind die Materialien frei von P, so wartet man, bis die Fl. in der Flasche sich etwa auf 60 bis 70° erwärmt hat, und führt dann durch das mittlere Rohr die auf P zu prüfende Substanz ein. An Empfindlichkeit entspricht diese neue Methode derjenigen von Mitscherlich. Sie läßt sich auch in Ggw. einer Reihe anderer Körper ausführen. *Tr.*

G. Ciamician. Über Polymerisation einiger anorganischer Chloranhydride nach Prof. Oddo [2]). — Nach Oddo sollen die folgenden Verbb., *Phosphoroxychlorid*, *Phosphoroxybromid*, *Phosphorsulfochlorid*, *Schwefelchlorür*, (S_2Cl_2), *Thionylchlorid*, *Sulfurylchlorid* und *Chromylchlorid*, bei der kryoskopischen Bestimmung in Bzl. richtige Werte für das Mol.-Gew. geben, während ebullioskopische Bestimmungen (in Ä, CS_2, Chlf., CCl_4, Bzl.) anormale Werte geben, weshalb Oddo eine Polymerisation dieser Verbb. annahm. Vf. führt nun diese Anormalität auf die Flüchtigkeit der gelösten Substanzen zurück und zeigt, indem er das Verhältnis zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff in Fl. und Dampf bei $POCl_3$ bestimmt und dementsprechend bei der Siedepunktsmethode eine Korrektur anbringt, daß man auch auf ebullioskopischem Wege richtige Werte erzielen kann. *Tr.*

F. Ullmann und A. Fornaro. Über die Herstellung des Phosphoroxychlorids [3]). — Vff. haben die Derwinsche Methode verbessert. Sie bringen 16 g fein gepulvertes, trockenes $KClO_3$ in einen Rundkolben, überschichten dasselbe mit 20 g $POCl_3$ und lassen in den mit einem Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Kolben 50 g PCl_3 langsam eintropfen. Nach Beendigung der Rk. destilliert man im Ölbade das gebildete *Phosphoroxychlorid* (Sdp.$_{724}$ 104,5 bis 105,5°) ab. An Stelle von $KClO_3$ kann man auch $NaClO_3$ verwenden. *Tr.*

---

1) Zeitschr. anorg. Chem. **27**, 72—77. — 2) Accad. dei Lincei Rend. [5] 10, II, 221—226. — 3) Ber. **34**, 2172—2173.

Charles Hutchens Burgess und David Leonard Chapman. Nichtexistenz des sogenannten Phosphorsuboxyds. II. Teil[1]). — Aus früheren[2]) und den in dieser Abhandlung ausführlich beschriebenen neueren Versuchen ergibt sich, daß ein *Phosphorsuboxyd*, P_4O, nicht dargestellt worden ist, da der P-Gehalt in solchen Präparaten schwankt und die als P_4O beschriebene Verb. außer P und O noch H in beträchtlicher Menge enthält. Nach Vffn. ist das als P_4O beschriebene Prod. unreiner roter P. Michaelis und Pitsch[3]) unterscheiden zwischen unreinen, P und Phosphorwasserstoff enthaltenden Suboxyden und reinen Suboxyden und geben an, daß die unreinen Suboxyde sich in wäss. alkoh. KOH unter Zurücklassung von rotem P lösen. Alle die Prodd. aber, welche Vff. darstellten, waren l. und lieferten nur Fällungen beim Stehen der Lsg. Vff. haben reinen roten P bereitet und dessen Löslichkeit in wäss. alkoh. KOH konstatiert. *Tr.*

A. Besson. Über die Bereitung von Phosphoroxydul[4]). — Die Ähnlichkeit, welche das von Vf. früher[5]) dargestellte *Phosphoroxydul* P_2O in seinen physikalischen Eigenschaften mit dem von Michaelis und Pitsch[6]) beschriebenen P_4O zeigt, sowie die von den letztgenannten Autoren ausgesprochenen Zweifel über die Existenz der Verb. P_2O veranlaßten Vf., das P_2O nochmals aus PH_3 und $POCl_3$ in Ggw. von HBr darzustellen. Die von Halogenverbb. gereinigte Verb. entsprach, ebenso wie eine früher dargestellte Probe dieser Verb., der Zus. P_2O. *Tr.*

Massol und Gamel. Die Rolle der Hypophosphite nach innerer Verabreichung von Phosphaten und Hypophosphiten[7]). — Die Untersuchung der Vff. zeigt, daß Hypophosphite im Organismus als Oxydans wirken, trotzdem sie chemisch die Rolle eines Reduktionsmittels spielen. *Tr*

Berthelot. Neue Untersuchungen über die Neutralisation der Phosphorsäure[8]). — Gibt man eine Kalklsg. aus einer Bürette zu einer H_3PO_4-Lsg., so entsteht, wenn 1 Äquivalent Alkali erreicht ist, kein Niederschlag. Fügt man weiter rasch Kalklsg. hinzu, so bildet sich eine Fällung von PO_4CaH, die fast vollkommen ist mit 2 Äquivalenten CaO (1 Mol.). Fügt man jetzt abermals Kalklsg. zu, so schreitet die Umsetzung langsam weiter fort. Gibt man zu $Ca(OH)_2$ nach und nach H_3PO_4, so bemerkt man in Ggw. von Methylorange einen Umschlag, wenn $P_2O_5:2CaO$ erreicht ist. Mit Phenolphtaleïn ist die Grenze weniger genau und liegt bei 1,4 CaO. Die fortschreitende Einw. von $Ca(OH)_2$ auf PO_4CaH scheint zu einem vierbasischen Phosphat zu führen. Eine solche Verb. ist der natürlich vorkommende Isoklas. $Ba(OH)_2$ verhält sich H_3PO_4 gegenüber analog dem $Ca(OH)_2$. Fällt man durch doppelte Zers. mit Alkaliphosphat die Ca oder Ba-Phosphate, so kann man $PO_4CaH(PO_4BaH)$ oder $P_2O_5.3CaO(P_2O_5 3BaO)$ oder $P_2O_5 .2BaO.2NaOH$ erhalten. *Tr.*

Berthelot. Untersuchungen über chemisches Gleichgewicht. Bildung unlöslicher Phosphate durch doppelte Zersetzung. Zweibasisches

---

[1]) Chem. Soc. J. 79, 1235—1245. — [2]) Daselbst 75, 973; vgl. JB. f. 1899, S. 486. — [3]) Ann. Chem. 310, 45; vgl. JB. f. 1899, S. 485; auch JB. f. 1900, S. 247. — [4]) Compt. rend. 132, 1556—1557; vgl. JB. f. 1900, S. 248. — [5]) Compt. rend. 124, 763 u. 1032; vgl. JB. f. 1897, S. 591 u. 592. — [6]) Ann. Chem. 310, 45 u. 314, 259; vgl. JB. f. 1899, S. 485 u. JB. f. 1900, S. 247. — [7]) J. Pharm. Chim. [6] 14, 337—342. — [8]) Compt. rend. 132, 1277—1281.

Natriumphosphat und Silbernitrat[1]). — Alles Ag wird in der Kälte in Form seines Phosphats bei Einw. von PO_4Na_2H auf $AgNO_3$ nur gefällt, wenn gleiche Moll. der beiden Salze miteinander reagieren. $^2/_3$ der H_3PO_4 bleibt als ein- und zweibasisches Salz gelöst. Vollständige Fällung der H_3PO_4 in Form von Silberphosphat tritt nur ein, wenn man 3 Moll. $AgNO_3$ auf 1 Mol. Na_2HPO_4 anwendet und zuletzt so viel NaOH zugibt, als zur Neutralisation in Ggw. von Phenolphataleïn notwendig ist. In allen Fällen zeigt die anfängliche Mischung die Erscheinungen des Gleichgewichts zwischen den beiden Säuren, was für die Bildung einer gewissen Menge von löslichem Silberphosphat spricht. Die in Ggw. von überschüssigem Phosphat gebildeten Niederschläge enthalten neben Disilberphosphat eine gewisse Menge von Silbernatriumphosphat beigemengt. *Tr.*

Berthelot. Chemisches Gleichgewicht. Reaktion von zwei gleichzeitig mit Phosphorsäure gemischten Basen[2]). — Läßt man $2\,H_3PO_4 + 4\,NaOH + CaO$ aufeinander einwirken, so entspricht die Fällung, die man nach 48 Stdn. erhält, annähernd der Zus. $(PO_4)_4Ca_3Na_6$. Analog dem CaO verhält sich BaO in Ggw. von NaOH. Bei Einw. eines Gemisches von $CaO + 2\,NaOH$ auf $2\,H_3PO_4$ ist die gefällte H_3PO_4 annähernd doppelt so groß in bezug auf CaO, als wenn letzteres ein dreibasisches Phosphat gebildet hätte. Die Fällung enthält Na. Dem CaO analog verhält sich BaO. *Tr.*

J. Cavalier. Acidimetrie der Phosphorsäure durch Barytwasser[3]). — Bei der Titration mit einer alkalischen Fl. tritt bei H_3PO_4 der Umschlag in verschiedener Weise ein, je nachdem man Methylorange oder Phenolphtaleïn benutzt. Vf. suchte nun zu entscheiden, unter welchen Bedingungen sich freie H_3PO_4 mit Erdalkalien titrieren läßt, indem er verschiedene Konzz. und verschiedene Indicatoren (Methylorange, p-Nitrophenol und Phenolphtaleïn) bei seinen Versuchen wählte. Es ergab sich, daß man mit $Ba(OH)_2$ mit großer Genauigkeit in Ggw. von Phenolphtaleïn H_3PO_4 titrieren kann, vorausgesetzt, daß man die Operation so ausführt, daß ein vollständig kristallinischer Niederschlag entsteht. Das gelingt in der Kälte und in der Wärme bei verschiedenen Verdünnungen, in konz. Lsg. rascher in der Wärme. Der Umschlag erfolgt nach Zusatz von 1 Mol. BaO auf 1 Mol. H_3PO_4. p-Nitrophenol ist weniger empfindlich als Methylorange bei obiger Titration. In Ggw. von Methylorange zeigt $Ba(OH)_2$ ($^1/_{50}$ BaO im l) einen guten Umschlag. Der Verbrauch von Base entspricht $^1/_2$ Mol. für 1 Mol. H_3PO_4. Konz. Lsgg. geben eine gelatinöse Fällung. Eine klare neutrale Lsg. mittlerer Konz. enthält $(PO_4H_2)_2Ba$, das sich in H_3PO_4 und PO_4HBa zers. *Tr.*

J. Cavalier. Acidimetrie der Phosphorsäure durch alkalische Erden[4]). — Im Anschluß an die frühere Mitteilung[5]) hat Vf. auch die Neutralisation von H_3PO_4 mit CaO und SrO studiert. Es zeigte sich, daß man die H_3PO_4 mit genügender Genauigkeit auch mit CaO und SrO in Ggw. von Methylorange titrieren kann. p-Nitrophenol ist als Indicator weniger empfindlich. Bei $Ba(OH)_2$ darf die Konz. $^1/_{10}$ Mol. in

[1]) Compt. rend. **132**, 1449—1459. — [2]) Daselbst, S. 1517—1525. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **25**, 796—799. — [4]) Daselbst, S. 903—905. — [5]) Daselbst, S. 796; vgl. vorangehendes Referat.

1 l nicht überschreiten. Praktisch kann man BaO durch SrO ersetzen, aber nur in konz. Lsg. Nicht zu ersetzen ist BaO durch verd. SrO-Lsg. oder $Ca(OH)_2$, die unter diesen Umständen keinen scharfen Umschlag geben. Ist die Fällung nicht kristallinisch, so ist der Umschlag mit Phenolphtaleïn ungewiß. Bei Baryt- und Strontianlsg. werden 1 bis 1,5 Mol. Base verbraucht, je nach dem Rühren, der Verdünnung und der Versuchsdauer. Mit verd. Ca(OH)-Lsg. ($^1/_{100}$ Mol. in 1 l) kann man einen konstanten Umschlag mit 1,5 Mol. der Base unter gewissen Bedingungen erreichen, das entspricht dem Ersatz von 3 H in H_3PO_4 und der Bildung von Tricalciumphosphat. *Tr.*

J. Cavalier. Acidimetrie der Phosphorsäure durch Baryt, Strontian und Kalk[1]). — Der Inhalt dieser Arbeit deckt sich im wesentlichen mit demjenigen der beiden vorangehenden Arbeiten. *Tr.*

J. A. Muller. Über Phosphorsäurebestimmung von Phosphaten[2]). — Vf. empfiehlt, da Natriumphosphat und Phosphorsalz infolge von H_2O-Verlust nicht konstant bleiben, zur Einstellung der Uranlsg. das kristallisierte Dicalciumphosphat, $(PO_4)_2Ca_2H_2 . 4 H_2O$, das er durch allmähliches Zufügen einer kalten verd. Na_2HPO_4-Lsg. zu einer verd. $CaCl_2$-Lsg. bereitet. *Tr.*

H. Pellet. Überführung und Weißbrennen von Magnesiumpyrophosphat zum Zwecke der Wägung als Magnesiumpyrosulfophosphat[3]). — Erhitzt man das meist schwarze Glühprod. von $Mg_2P_2O_7$ mit konz. H_2SO_4, so wird es schnell weiß, indem es in Pyrosulfophosphat übergeht. 0,715 g $Mg_2P_2O_7$ geben 0,2305 des Körpers. Hieraus erhält man mit dem Faktor 0,2605 das MgO, mit 0,470 die P_2O_5. *Tr.*

Schaller. Ein Ofen zum Glühen der Niederschläge von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia in Porzellan-Goochtiegeln[4]). — Der Ofen, welcher dem Hempelschen nachgebildet ist und in dem 4 Porzellan-Goochtiegel allmählich erhitzt werden können, ohne daß ein Bruch zu befürchten ist, besteht aus Schamotte. Hierdurch fällt das Papierfilter weg, und ohne kostspieligen Pt-Tiegel läßt sich, ohne ein Fehlschlagen der Analyse befürchten zu müssen, die phosphorsaure Ammonmagnesia bequem bestimmen. *Tr.*

Anton Seyda. Vereinfachung der Methode der Phosphorsäurebestimmung als Phosphorsäure-Molybdänsäureanhydrid nach Meinecke-Woy. Studien über die Reinfällung von Ammoniumphosphormolybdat mit citronensäurehaltiger Molybdänlösung. Umwandlung der Molybdänmagnesiamethode in ein reines Molybdänverfahren unter Anwendung der Molybdänsolution nach Wagner-Stutzer[5]). — Die Verfahren von Meinecke, Woy und Wagner-Stutzer zur Bestimmung der Phosphorsäure werden einer eingehenden Kritik und experimentellen Prüfung unterzogen. Es ergibt sich, daß bei der Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphorsäure-Molybdänsäureanhydrid als einzige Fehlerquelle das Mitfallen von freier Molybdänsäure in Betracht kommt. Dies wird vermieden durch $^1/_4$ stündiges maschinelles Ausrühren der Molybdänlsg. bei Zusatz von 20 ccm einer 10%igen Citronensäurelsg., Temperatur

[1]) Compt. rend. 132, 1330—1331. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 25, 1000—1002. — [3]) Ann. Chim. anal. appl. 6, 211; Ref. Chem. Centr. 72, II, 233. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 800. — [5]) Chemikerzeit. 25, 759—768.

hierbei für eisenfreie Lsgg. in maximo 30°, für eisenhaltige 20°. Bei letzterer muß die Filtration 15 Min. nach der Fällung erfolgen. Die Reinigung des Phosphormolybdänniederschlages von Molybdänsäure geschieht am besten durch ein- oder mehrmalige Umfällung unter bestimmten Konzentrationsbedingungen. Filtration und Auswaschen kann heiß (60 bis 80°) erfolgen. Zum Abspülen des Niederschlages von den Wandungen des Porzellan-Goochtiegels ist A. von 95 Proz. zu verwenden. Die Überführung des Niederschlages in das Anhydrid ist dann erst als einwandfrei zu betrachten, wenn das Glühprodukt nicht nur an der Oberfläche, sondern auch an seiner Unterseite gleichmäßig schwarz und kristallinisch geworden ist. Eine genaue Angabe der erforderlichen Reagenzien für die Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphorsäure-Molybdänsäureanhydrid nach Wagner-Stutzer findet sich am Schluß der Arbeit. *Wg.*

Arthur Wiesler. Beiträge zur Kenntnis der Metaphosphate[1]). — Nach einer ausführlichen Literaturübersicht beschreibt Vf. Darst. und Analyse des *trimetaphosphorsauren Natriums*, $Na_3(PO_3)_3$, das aus Phosphorsalz, $NH_4NaHPO_4 + 4H_2O$, neben unl. monometaphosphorsaurem Natrium beim langsamen Erhitzen in einer Pt-Schale sich bildet oder auch aus $Na_2HPO_4 + 12H_2O$ und NO_3NH_4 beim Erhitzen auf 300° gewonnen werden kann. Leitfähigkeitsbestimmungen lassen das Salz als zweifellos dreiwertig erscheinen. Natriumtrimetaphosphat geht beim Erwärmen und Aufkochen seiner wäss. Lsg. weder in Ortho- noch in Pyrophosphat über, da die Leitfähigkeit sich nicht ändert und auch das Verhalten gegen Magnesiasolution dagegen spricht. Die Angabe von Fleitmann, daß beim Kochen die wäss. Lsg. des Salzes sauer werde, beruht auf einem Irrtum. Vf. bestimmte ferner mit dem neuen Überführungsapp. von Jahn, dessen Beschreibung durch Abbildungen ergänzt ist, die Überführungszahlen des Natriumtrimetaphosphats und ermittelte als solche für das Anion 0,590 und für das Kation 0,410, als Wanderungsgeschwindigkeiten des Anions $PO_3 = 70,4$, des Kations $Na = 49$, was für die Dreiwertigkeit der Trimetaphosphorsäure gleichfalls spricht. Für *Baryumtrimetaphosphat*, $Ba_3 2(PO_3)_3 + 6H_2O$, zeigten die Äquivalentleitfähigkeiten $\lambda_{128} - \lambda_{2048} = 64,7 - 125,5$, daß die Dissoziation regelmäßig verläuft. *Mangantrimetaphosphat*, $Mn_3 2(PO_3)_3 + 11H_2O$, kleine weiße Kriställchen, $\lambda_{32} = 33,6$, $\lambda_{2048} = 111,7$. *Silbertrimetaphosphat* ist schwer rein zu erhalten. Ein *Cu-Salz*, $Cu_2P_2O_7 + 5H_2O$ (blaue Kriställchen), erhält man aus Natriumtrimetaphosphat und $CuSO_4$, wenn die klare Lsg. einige Tage im Vakuumexsiccator stehen bleibt. Analog wie beim Cu-Salz bildet sich auch ein Zn-Salz der Pyrophosphorsäure, und zwar ein Zinknatriumsalz. CdJ_2 gibt mit Natriumtrimetaphosphat ein *Cd-Salz*, $CdNa_4(PO_3)_6 + 4H_2O$. *Natriumhexametaphosphat* kann man erhalten, wenn man $Na(NH_4)HPO_4 + 4H_2O$ bis zum Schmelzen erhitzt und dann sehr rasch erkalten läßt. Dieses Salz erwies sich jedoch nicht als einheitlich, es wurde deshalb nach v. Knorre aus saurem Natriumpyrophosphat bereitet. $\lambda_{32} = 31,2$, $\lambda_{1024} = 53,4$. Die Lsgg. sind sehr unbeständig, gestatten daher

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 28, 177—209.

keinen Schluß auf die Molekulargröße. Ortho- und Hexametaphosphat kann man mit Magnesiamischung nicht trennen. *Tr.*

B. Sjollema. Zur Methodik der chemischen Bodenuntersuchung[1]). — Die Methoden, welche man benutzt, um die Menge der den Pflanzen zugänglichen Stoffe des Bodens zu ermitteln, sind insofern nicht einwandfrei, als beim Schütteln mit Citronensäurelsg. oder Citratlsg. schließlich chemisches Gleichgewicht eintritt, was dadurch bewiesen wird, daß eine neue Menge Lösungsmittel einer schon extrahierten Bodenprobe von neuem lösliche Stoffe entzieht. Vf. behandelt deshalb die Bodenprobe in einem birnenförmigen Gefäße mit Abflußvorrichtung wiederholt mit kleineren, aber immer erneuten Mengen des Lösungsmittels, das nach jedesmaliger Einwirkung abgelassen und durch Nachspülen möglichst verdrängt wird. *Tr.*

Th. Schloesing. Über die Phosphorsäure des Bodens[2]). — Vf. hat verschiedene Erdproben mit W. geschüttelt, um die Menge der in W. l. P_2O_5 zu ermitteln. In 300 g Erde wurden 10 bis 33 mg in W. l. P_2O_5 bei diesen Versuchen gefunden. Dieser Vorrat an P_2O_5 im Boden kann für 5 bis 20 Ernten ausreichen. Zum Auflösen der P_2O_5 unter den natürlichen Bedingungen ist infolge der Wurzeltätigkeit die Wassermenge geringer als beim Laboratoriumsversuch. Vf. hat früher die Phosphate hinsichtlich ihrer Löslichkeit in verd. HNO_3 in 2 Klassen unterschieden, die eine löst sich in einer $^1/_{10000}$ bis $^2/_{10000}$ N_2O_5 im l enthaltenden Säure, die andere in einer $^1/_{1000}$ N_2O_5 aufweisenden Säure, was neuerdings Alexius de Sigmond bestätigt hat. *Tr.*

Eugen Gully. Phosphorsäurebestimmung in Böden durch Schleudern des Ammoniumphosphormolybdats[3]). — Vf. hat die bei der P_2O_5-Bestimmung in Fe benutzte Methode, bei welcher der Phosphormolybdatniederschlag nach der Schleudermethode behandelt und dann an graduierten Röhrchen abgelesen wird, auf die Bestimmung der P_2O_5 in Bodenproben übertragen. Bei einer Bodenprobe, die etwa 0,184 Proz. P_2O_5 enthält, zieht man 10 g mit HCl aus, verdrängt HCl durch wiederholtes Abdampfen mit HNO_3 (1,19), entfernt SiO_2, füllt auf ein bestimmtes Vol. auf und benutzt einen aliquoten Teil zur Bestimmung. Zu diesem Zwecke gibt man NO_3NH_4-Lsg. hinzu, erwärmt auf 65° und schleudert nach Zusatz von Finkenerscher Mo-Lsg. und 20 Min. langem Erwärmen auf 65° mittels einer Centrifuge. Bei dieser Methode, die mit der gravimetrischen gut übereinstimmende Werte liefert, sind die in der Arbeit noch näher beschriebenen Einzelheiten genau einzuhalten und die graduierten Röhrchen mit Hg zu kalibrieren bzw. kontrollieren, wenn man richtige Resultate erhalten will. *Tr.*

Bernard Dyer. Chemische Studie über den Phosphorsäure- und Kaligehalt des Weizenbodens von Broadbalk Field[4]). — In einer früheren Mitteilung[5]) war von Vf. eine 1%ige Citronensäurelsg. empfohlen worden, um die von der Pflanze verwertbaren mineralischen Bestandteile bestimmen zu können. Vf. berichtet nun über Bodenuntersuchungen und zeigt, daß bei 0,01 oder weniger citronensäurelöslicher P_2O_5 eine Phos-

[1]) Chemikerzeit. **25**, 311—312. — [2]) Compt. rend. **132**, 1189—1191; vgl. auch JB. f. 1900, S. 250. — [3]) Chemikerzeit. **25**, 419—421. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. **68**, 11—14. — [5]) Chem. Soc. J. **65**, 115; vgl. JB. f. 1894, S. 2466.

phatzufuhr zum Boden notwendig, bei 0,03 nicht unbedingt notwendig ist. Die P_2O_5 des künstlichen Düngers bleibt in der Hauptsache in den ersten 9 Zoll des Bodens, während der P vom natürlichen Dünger tiefer eindringt, wahrscheinlich infolge der K-, Na- und Mg-Salze. Enthält der Boden 0,01 Proz. in Citronensäure l. Kali, so ist eine Zufuhr desselben nicht notwendig. Sowohl Na- als auch Mg-Salze begünstigen in Ggw. von Phosphaten und N das tiefere Eindringen des citronensäurelöslichen Kalis in den Boden. *Tr.*

Walter F. Sutherst. Die Löslichkeit von Phosphatfabrikaten in einigen organischen Säuren [1]). — Vf. hat 4 Proben (Koprolith, basische Schlacke, basisches Superphosphat und gefälltes Phosphat), deren P_2O_5-Gehalt 39,67, 13,31, 13,01 und 37,03 Proz. betrug, hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Essigsäure, Weinsäure und Citronensäure geprüft. Das Verhältnis des gelösten zum Gesamt-$Ca_3(PO_4)_2$ betrug für Essigsäure bei obigen 4 Prodd. 12,01, 42,22, 65,29, 54,15 Proz., für Weinsäure 43,41, 54,41, 87,38, 96,76 Proz., für Citronensäure 20,36, 67,50, 99,26, 88,28 Proz. Hiernach scheint Weinsäure zur Beurteilung der Phosphate sich besser zu eignen als Citronensäure. *Tr.*

F. Kretschmer. Methoden zur Untersuchung künstlicher Düngemittel [2]). — Die Methoden, welche in den landwirtschaftlichen Versuchsstationen zur Bestimmung des N, P_2O_5, K und Ca üblich sind, werden in dieser Mitteilung mit Bezugnahme auf die hierzu nötigen App. beschrieben. *Tr.*

Max Passon. Ein Vorschlag zur Umgestaltung und Vereinfachung der Phosphatanalyse [3]). — Um die Rechnung zu vereinfachen und direkt den Prozentgehalt erhalten zu können, schlägt Vf. an Stelle der üblichen 20 g eine Einwage von 12,8 g für die Superphosphatanalyse, für Bestimmung der Gesamt-P_2O_5 in Knochen- und Thomasmehl eine Einwage von 6,3 g vor. Es entspricht dann jedes mg $Mg_2P_2O_7$ = 0,1 Proz. P_2O_5. Für Thomasmehl nimmt Vf. dann eine Citronensäurelsg., die 25,6 g in 1 l enthält. Statt obiger Einwagen könnte man auch Lsgg. mittels bestimmter Pipetten (32 bzw. 64 ccm) abmessen. *Tr.*

C. B. Williams. Kilgores Modifikation der volumetrischen Methode zur Phosphorsäurebestimmung [4]). — Vf. empfiehlt, die Methode von Pemberton-Kilgore in folgender Weise auszuführen: 2 g der Phosphatprobe werden mit 30 ccm konz. HNO_3 und 10 ccm konz. HCl bis auf 8 bis 10 ccm auf dem Sandbade konz. Bei Proben, die viel Fe und Al enthalten, erhitzt man erst mit 30 ccm HCl allein und gibt nach 40 bis 50 Min. langem Erhitzen zu der etwas abgekühlten Fl. 30 ccm konz. HNO_3, indem man dann so lange mit Erhitzen fortfährt, bis der HCl-Überschuß entfernt ist. Von der schließlich auf 200 ccm aufgefüllten Fl. nimmt man 20 ccm, gibt dieselbe in einen Erlenmeyer (500 ccm), fügt 10 bis 12 g NO_3NH_4 und 50 ccm W. zu, neutralisiert mit NH_3 und schüttelt nach Zusatz von 30 ccm frisch filtrierter Molybdänlsg. den mit einem Stopfen verschlossenen Kolben mittels der Schüttelmaschine 30 Min. lang. Das Phosphorammoniummolybdat wird auf einem Asbestfilter gesammelt und nach dem Auswaschen mit Alkali unter kräftigem Rühren titriert. *Tr.*

---

[1]) Chem. News 84, 199—200. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 1136—1138. — [3]) Daselbst, S. 1134—1136. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 23, 8—12.

L. Ledoux. Die Bestimmung der Phosphorsäure in Phosphatdüngemitteln durch Fällung in der Kälte als Ammoniumphosphorsäuremolybdat [1]). — Vf. behandelt 2 g Superphosphat oder 4 g Mischphosphat in bekannter Weise mit Citratlsg. und W., füllt auf 250 ccm auf, kocht 50 ccm hiervon 5 Min. mit 15 ccm HNO_3 (1,4) behufs Überführung in Orthophosphorsäure, kühlt ab, versetzt mit 15 ccm NH_3 (0,92) und rührt (250 Touren in 1 Min.) mit 100 ccm Mo-Lsg. 30 Min. lang. Den erhaltenen Niederschlag kann man entweder nach Pemberton titrieren oder in $PO_4Mg(NH_4)$ überführen. Differenzen zwischen kalter und warmer Fällung ergaben 0,10 bis 0,26 Proz. P_2O_5. Vf. gibt auch eine Vorschrift zur Darst. der Mo-Lsg. *Tr.*

H. Pellet. Bestimmung der Phosphorsäure des Ammoniumphosphomolybdats [2]). — Vf. nimmt Bezug auf eine Arbeit von Ledoux [3]), indem er seine Ansicht über das Fällen in der Kälte bzw. Wärme äußert. Ferner weist Vf. darauf hin, daß man Ammoniumphosphomolybdat direkt wägen und nicht erst in $Mg_2P_2O_7$ überführen solle, da hierunter sonst nur die Genauigkeit leide. *Tr.*

Th. Methner. Über die Citronensäurelöslichkeit der Knochenmehlphosphorsäure. (Vorläufige Mitteilung [4]). — Es wird versucht, den hohen Wirkungswert der Knochenmehlphosphorsäure für Düngezwecke durch die chemische Analyse zum Ausdruck zu bringen. Rotiert man 5 g entleimtes Knochenmehl $^1/_2$ Stde. mit 500 ccm 2 $^0/_0$ iger Citronensäurelsg. (Wagners Vorschrift für Thomasmehl), so lösen sich selbst nach 24stündigem Stehen nur 84,9 Proz. Dieses vom Thomasmehl verschiedene Verhalten erklärt sich aus dem größeren Gehalt des Knochenmehls an PO_4H_3, der hier 30 Proz. beträgt, während Thomasmehl 16 Proz. enthält. Verwendet man dementsprechend nur 2,5 g Knochenmehl zur Analyse, so ergeben die Versuche eine mittlere Löslichkeit von 95,75 Proz., von der sich annehmen läßt, daß sie sich bei noch günstigerem Verhältnis zwischen Citronensäure und Knochenmehl steigern läßt. *Wg.*

Otto Foerster. Über die Brauchbarkeit der Molybdänmethode für die Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen [5]). — Vf. hat, um gewisse Mängel, die der genannten Methode für diesen speziellen Fall anhaften, zu beseitigen, dieselbe in der Weise abgeändert, daß er, um ein Mitfallen der SiO_2 möglichst zu vermeiden, dem für die Molybdänfällung bestimmten Wasserbade statt 95° die Temperatur 80° gibt und nach dem Einstellen der Bechergläser erkalten läßt. *Tr.*

C. Elschner. Die Darstellung von marktfähigem Superphosphat [6]). — Vf. beschreibt, welche Eigenschaften ein marktfähiges Prod. besitzen soll und wie man den Feuchtigkeitsgehalt des Superphosphats verringern und die Ware so in kurzer Zeit versandfähig machen kann. *Tr.*

H. Tzschucke. Herstellung langsam wirkender Düngestoffe [7]). — Vf. macht darauf aufmerksam, daß Superphosphat, das in Mineralöl-

---

[1]) Bull. de l'assoc. Belg. des chim. **15**, 125—129; Ref. Chem. Centr. **72**, I, 1341—1342. — [2]) Ann. Chim. anal. appl. **6**, 248—251; Ref. Chem. Centr. **72**, II, 501. — [3]) Vgl. vorangehendes Referat. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. **14**, 134—135. — [5]) Chemikerzeit. **25**, 421. — [6]) Daselbst, S. 68—69 und 81—82; vgl. auch JB. f. 1900, S. 251. — [7]) Chemikerzeit. **25**, 733.

fabriken mittels Abfallschwefelsäure hergestellt wird, sich deshalb als ein langsam wirkendes Düngemittel erweist, weil die in der Abfallsäure zu etwa 17 bis 18 Proz. enthaltenen Teerbestandteile die Superphosphatsalze so umhüllen, daß W. nur langsam P_2O_5 auslaugen kann. Bei der Analyse müssen vor der P_2O_5-Bestimmung die Teerbestandteile mittels Benzin solchen Phosphaten entzogen werden. Diese Phosphate eignen sich für leichten Boden. *Tr.*

John Hughes. Basische Superphosphate, ihre Bereitung und Verwendung als Dünger [1]). — Um den wahrscheinlichen Düngewert zu ermitteln, hat bekanntlich P. Wagner für Phosphate eine 2 %ige Citronensäurelsg. vorgeschlagen. Vf. verwendet bei seinen Versuchen eine Lsg. 1:1000 und läßt die zu prüfende Schlacke oder das Phosphat unter gelegentlichem Umrühren mit der Citronensäurelsg. 24 Stdn. in Berührung. Löslichkeitsversuche, die Vf. mit genannter Lsg. an basischer Schlacke und verschiedenen Phosphaten anstellte, zeigten, daß der Kalk der basischen Schlacke die Löslichkeit sehr begünstigt. Vf. bereitet daher *basische Superphosphate* aus Superphosphat und CaO und führt in dieser Arbeit eine Anzahl von Tabellen an, aus denen die größere Löslichkeit dieser basischen Superphosphate in Citronensäure und Ammoniumcitratlsg. hervorgeht. Der Schluß der Arbeit enthält eine Besprechung über die Verwendung solcher Phosphate als Düngemittel und eine längere Diskussion über obigen Gegenstand, an der mehrere Fachgenossen sich beteiligen. *Tr.*

Ladislaus v. Széll. Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten [2]). — Vf. erörtert die Notwendigkeit einer präzisen Bestimmung der wasserl. P_2O_5. Die für Schiedsanalysen vorgeschriebene Molybdänmethode gibt bei Phosphatlsgg., die andere Salze enthalten, Niederschläge, welche durch SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3 und Spuren MoO_3 verunreinigt sind, mithin höhere Werte als die Citratmethode, die an sich schon etwas niedrigere Werte liefert. Bei der Molybdänmethode dampft Vf. wiederholt mit HCl und danach mit HNO_3 ein und fällt den Molybdänniederschlag zweifach, bei der Citratmethode schränkt er die Citratlsg. ein und erhält so in beiden Fällen befriedigende Werte. Zum Schluß beschreibt Vf. nochmals in den Einzelheiten das Verfahren zur Bestimmung der wasserl. P_2O_5 nach der Citratmethode. *Tr.*

Grimm. Vergleichende Versuche über die Düngwirkung neuer Phosphate [3]). — Vf. hat mit Wiborgh- und mit Wolters-Phosphat Düngversuche gemacht und dieselben hinsichtlich ihrer Wirkung mit Thomasphosphat und Superphosphat verglichen. Das *Wiborghphosphat* wird aus den zur Herstellung von Martineisen verwendeten schwedischen Fe-Erzen von Gellivare bereitet, indem das zerkleinerte Material auf elektromagnetischem Wege sortiert und der etwa 75 Proz. Apatit enthaltende Abfall mit 30 Proz. Soda auf 900 bis 1000° erhitzt wird. Das *Woltersphosphat* wird aus Rohphosphaten durch Zusammenschmelzen mit SiO_2-haltigen Prodd. (Sand, Glas) unter Zusatz von Staßfurter K-Salzen oder $CaCO_3$ gewonnen. Kulturversuche mit diesen Phosphaten beweisen ihre hervorragende Leistungsfähigkeit. *Tr.*

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 20, 325—332. — [2]) Landw. Vers.-Stat. 55, 325—346; Ref. Chem. Centr. 72, I, 374. — [3]) Chem. Ind. 45, 213—217.

Arsen. Antimon.

C. Hödlmoser. Enthalten gewisse Organe des Körpers physiologischerweise Arsen? [1]). — In verschiedenen Mitteilungen hat Gautier [2]) As als normalen Bestandteil in gewissen Organen (Schilddrüse, Gehirn, Thymus, Haut) nachgewiesen und die Annahme von den Phosphornucleïnen analogen Arsennucleïnen gemacht. Vf. hat diese Versuche wiederholt und ist zu einem negativen Ergebnis hierbei gelangt. Wodurch diese sich widersprechenden Ergebnisse sich erklären lassen, ist bisher noch nicht festgestellt. *Tr.*

The Intractable Ore Treatment Company Limited in London. Verhüttung von Arsen, Antimon und Tellur haltenden Schwefelerzen. [D. R.-P. Nr. 124886] [3]). — Das gepulverte *Schwefelerz* wird mit zermahlener Kohle gemischt und im Muffelofen unter Luftabschluß so hoch erhitzt, daß *As* und *Sb* als Sulfide, *Tellur* als solches verflüchtigt werden. *Gthr.*

F. Fittica. Über den Nachweis von Stickstoff in Arsen und die Umwandlung von Arsen in Antimon [4]). — Um im Arsen den vom Vf. vermuteten Bestandteil N nachzuweisen, erhitzt er das As mit $^1/_3$ amorphem Bor auf etwa 250°, um den N durch die Bildung von Borstickstoff zu identifizieren, der nach Behandlung des Rk.-Prod. mit w. HNO_3 und nachmals mit HCl als graue Masse zurückbleiben soll. Vf. hat ferner die vom Borstickstoff abfiltrierte und von HNO_3, sowie HCl befreite Fl. geprüft und will darin neben As_2O_5 und As_2O_3 auch $SbCl_3$ erkannt haben. Verf. nimmt daher an, daß bei Einw. von B auf As ($2PN_2O + 2B = P_2O_2N_2 + 2BN$) gleichzeitig eine Überführung von As in Sb stattfindet. *Tr.*

C. Arnold u. F. Murach. Über den Nachweis von Stickstoff in Arsen usw. [5]). — Vff. teilen, bezugnehmend auf vorstehende Arbeit, mit, daß es ihnen nicht gelungen ist, nach obigen Angaben von Fittica As in Sb und N zu zerlegen. *Tr.*

F. Fittica. Über den Nachweis von Stickstoff in Arsen und die Umwandlung von Arsen in Antimon [6]). — Vf. beharrt, nachdem er von C. Arnold und F. Murach [7]) angegriffen worden ist, auf seinen früheren Behauptungen. *Tr.*

N. A. Orlow. Über die Darstellung von antimonfreiem Arsen [8]). — Veranlaßt durch die Mitteilungen von Fittica [9]) einerseits und Arnold und Murach [10]) andererseits teilt Vf. mit, daß man As durch Sublimation nicht Sb-frei erhalten könne. Vf. ist deshalb zur Darst. eines Sb-freien As von reinem kristallisierten AsO_4Na_3 ausgegangen, hat das hieraus bereitete Ammoniummagnesiumarseniat fraktioniert gefällt und dann die mittleren Fraktionen nach dem Trocknen mit Zuckerkohle sublimiert. *Tr.*

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 33, 329—344. — [2]) Compt. rend. 129, 929 u. 936; vgl. JB. f. 1899, S. 496 u. 497. — [3]) Patentbl. 22, 1554. — [4]) Chemikerzeit. 25, 41. — [5]) Daselbst, S. 131. — [6]) Daselbst, S. 259. — [7]) Daselbst, S. 131; vgl. vorstehendes Referat. — [8]) Chemikerzeit. 25, 290. — [9]) Daselbst, S. 41; vgl. vorangehende Referate. — [10]) Chemikerzeit. 25, S. 131; vgl. vorangehende Referate.

Schuyten. Über die neueren Arbeiten von Fittica[1]). — Vf. steht den Mitteilungen über die Umwandlung von P, As, Sb nicht unsympathisch gegenüber. Daß die Elemente zusammengesetzt seien, ist zweifellos; Fittica habe nur den Fehler begangen, die Bestandteile zu nennen. *Tr.*

G. Denigès. Über eine Methode zur völligen Zerstörung der organischen Substanz bei der Prüfung von metallischen Giften, namentlich des Arsens und Antimons[2]). — Das für toxikologische Untersuchungen, bei denen es sich um die Ermittelung mineralischer Bestandteile handelt, vom Vf. vorgeschlagene Zerstörungsverfahren der organischen Substanz ist auf die von Villiers zuerst beobachtete oxydierende Wirkung der Mn-Salze in Ggw. von HNO_3 begründet. Vf. verwendet auf 200 g der zu zerstörenden Substanz 200 ccm HNO_3 (1,39 bis 1,40) und 5 ccm einer 2%igen $KMnO_4$-Lsg., erhitzt erst in einer größeren, dann in einer kleineren Schale mit aufgesetztem Trichter und engt bis auf 70 bis 80 ccm ein. Hat man so weit eingeengt, so entfernt man den Trichter, gibt 100 ccm reine H_2SO_4 zu der w. Fl., gibt nach dem Verschwinden der roten Dämpfe 5 ccm HNO_3 hinzu und wiederholt diese Operation viermal unter Anwendung von 20 bis 25 ccm HNO_3. Dann erhitzt man nochmals 5 bis 6 Min. stark, um eventuell obenauf schwimmendes Fett zu zerstören, und gibt zu diesem Zwecke wiederholt noch HNO_3 dazu. Schließlich dampft man die H_2SO_4 bis auf 10 bis 15 ccm ab, indem man von Zeit zu Zeit HNO_3 zutropfen läßt, verd. nach dem Erkalten mit 100 ccm W., was die Entw. von Stickoxyden zur Folge hat, treibt letztere aus, verd. von neuem und erhält so eine vollkommen farblose, alles *Arsen, Antimon* oder sonstige Metalle enthaltende Fl. Eventuelle Ausscheidungen von $CaSO_4$ oder $Fe_2(SO_4)_3$ (aus den zerstörten Stoffen stammend), die in der Fl. enthalten sind, werden durch Filtrieren getrennt. Nitroprodd. zerstört man durch Zusatz von Oxalsäure, Harnstoff oder $(NH_4)_2SO_4$ zur entfärbten und sd. H_2SO_4-Lsg. Im Anschluß hieran beschreibt Vf. die Zerstörung von Haut, Haar, Knochen, Milch, Urin, Wein, Glycerin, Methylenblau und Kakodyl. *Tr.*

P. H. Cownley u. A. J. Cownley. Nachweis und chemische Identifizierung[3]). — Bei Nachprüfung verschiedener Methoden fanden Vff., daß die Methode von Scherer[4]) nicht, wie dieser angibt, noch bei einem Verhältnis von Arsen zu As_2S_3 wie 1:640000, sondern nur wie 1:20000 empfindlich ist. Auch die Silberprobe ist nicht so empfindlich, wie angegeben wird. Sie ist in neutraler Lsg. weniger empfindlich als bei einer verd. Lsg. von As_2O_3. Nach Vff. ist 0,648 mg As_2O_3 die geringste durch Ag nachweisbare Menge. Bei Bier sind beide Proben nicht verwendbar. Hier läßt sich die Reinschmethode benutzen, bei der As mittels Cu als Arsenkupfer niedergeschlagen und letzteres dann durch Erhitzen im Glühröhrchen an der Bildung von As_2O_3 nachgewiesen wird. Empfindlichkeitsgrenze 1:250000. Die Hälfte des As bleibt bei dieser Methode aber an Cu gebunden. $8\,Cu + As_2O_3 + 6\,HCl = Cu_5As_2$

[1]) Bull. de l'assoc. Belg. des chim. 15. Sept.; Ref. Chem. Centr. **72**, II, 1034. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **25**, 945—953; J. Pharm. Chim. [6] **14**, 241—246. — [3]) Pharm. J. **66**, 136—138; Ref. Chem. Centr. **72**, I, 704—705. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. **3**, 200; vgl. JB. f. 1864, S. 708.

$+ 3 CuCl_2 + 3 H_2O$; $6 Cu_5As_2 = 5 Cu_6As + 7 As$. Um 1:1000000 As_2O_3 im Bier nachzuweisen, muß man 1100 ccm Bier in Arbeit nehmen. Die Marshprobe ist unter gewissen Kautelen noch für 1:2 Mill. empfindlich. H_2S-Bildung kann störend wirken, ferner Schäumen beim Bier. Bei Bier ist 0,05 grain As_2O_3 die geringste nachweisbare Menge. Die Gutzeitprobe ist noch für 1:7 Mill. As_2O_3 empfindlich, doch besitzt sie mehr Wert als Vorprobe. *Tr.*

Thos. T. P. Warren. Arsennachweis [1]). — Zur mikroskopischen Prüfung von Arsensublimaten bedient sich Vf. anstatt einer Porzellan- einer Glimmerplatte von der Stärke eines Deckglases. Der Anflug läßt sich zur Reinschprobe, zu Löslichkeitsproben, sowie zur Prüfung in seinem Verhalten gegen polarisiertes Licht bequem verwenden (Schwefel polarisiert, As_2O_3 tut es nicht). *Tr.*

J. Alfred Wanklyn. Arsenprobe nach Marsh [2]). — Vf. weist darauf hin, daß die Marshprobe seit ihrem Entdeckungsjahre (1836) vielerlei Abänderungen erfahren hat, die Verbesserungen sein sollen, es in Wirklichkeit aber nicht sind. *Tr.*

Jas. F. Smith. Nachweis von Arsen in Gegenwart von Sulfiten [3]). — Leitet man H_2S und AsH_3 durch ein zur Rotglut erhitztes Rohr, so erhält man Arsensulfid, S und H. Dies Verfahren läßt sich zum Nachweise von As in Ggw. von Schwefelverbb. anwenden, die mit nascierendem H (Zn und Säure) H_2S entwickeln. Es läßt sich auch bei Bierextrakten anwenden und wird im Marshapp. ausgeführt. Um alles As als As_2S_3 im Rohr zu erhalten, muß die zu prüfende Fl. in kleinen Mengen zu dem Zink-Säuregemisch gegeben werden. Den entstehenden Anflug wäscht man, um S zu entfernen, mit CS_2, löst ihn dann in NaOH oder NH_4OH und fällt mit HCl das As_2S_3 wieder aus. 15 Tle. As lassen sich so in 1000000 Tln. Fl. in Ggw. großer Mengen Bisulfit in 5 ccm Bier ohne vorherige Behandlung nachweisen. Ist H_2S nicht ausreichend, so entsteht auch As. Auch Sb läßt sich so erkennen; dieses setzt sich im Rohr als Sulfid aber näher der Flamme ab, so daß As_2S_3 und Sb_2S_3 im Rohr getrennt auftreten. *Tr.*

A. E. Berry. Arsenprobe nach Marsh [4]). — Um in Ggw. von Sulfiten die im Marshapp. auftretenden störenden Nebenerscheinungen zu verhüten, benutzt Vf. nach dem Vorschlage von Estcourt [5]) ein mit Bleiacetat befeuchtetes Papier, das er in den ersten Tl. des $CaCl_2$-Rohres bringt. *Tr.*

Otto Hehner. Arsennachweis [6]). — Vf. macht darauf aufmerksam, daß bei Anwendung von Al und NaOH bei der Berzelius-Marshprobe auf As kleine Mengen von AsH_3 sich nicht nachweisen lassen. In 25 ccm Fl. ließen sich 0,01 bis 0,2 mg As_2O_3 nach genanntem Verfahren durch Spiegelbildung nicht mehr erkennen. *Tr.*

J. W. Gatehouse. Arsennachweis [7]). — Vf. teilt mit, daß er die von H. G. Madan empfohlene Aluminiumprobe auf As schon früher [8]) beschrieben hat. Zu dieser Probe sei reinstes NaOH bzw. KOH erforderlich. *Tr.*

---

[1]) Chem. News 83, 10. — [2]) Daselbst, S. 166. — [3]) Daselbst, S. 2—3. — [4]) Daselbst, S. 10. — [5]) Daselbst 82, 295. — [6]) Chem. News 83, 34. — [7]) Daselbst, S. 22. — [8]) Daselbst 27, 189; vgl. JB. f. 1873, S. 924.

F. C. J. Bird. Die Gutzeitprobe auf Arsen[1]). — Vf. bespricht erst die Mängel, welche der genannten Methode noch anhaften, und beschreibt dann einen neuen App., der zu der vom Vf. modifizierten Methode dienen soll. Ein Kölbchen mit flachem Boden ist mit einem Rückflußkühlereinsatz versehen, in dem sich auch die Bleiacetatlsg., sowie das $HgCl_2$-Papier befinden. Durch ein in einem seitlichen Stutzen des Kölbchens eingeschliffenes Trichterrohr läßt sich der Zufluß der Säure regulieren. In den App. bringt man 4 g Zn und die in 30 ccm W. gelöste Substanz, erhitzt zum Sieden und läßt 15 ccm reine HCl langsam zutropfen. Bei Prüfung von Bier braucht man auf 70 ccm desselben 35 ccm HCl. Im allgemeinen wählt man 30 ccm Fl. zur Prüfung. In der Mitteilung werden die Einzelheiten des App. und der Prüfung ausführlich besprochen, desgleichen die Empfindlichkeitsgrenze, sowie das Verhalten der mit H_2S, PH_3, SbH_3 und AsH_3 erhaltenen $HgCl_2$-Flecke gegen kalte und sd. HCl. Bei AsH_3 wird der citronengelbe bis orangefarbene Fleck durch sd. HCl ziegelrot bis rotbraun gefärbt. *Tr.*

Edwin Dowzard. Eine Veränderung der Gutzeitschen Arsenprobe[2]). — Vf. beschreibt eine Modifikation des Gutzeitapp., bei dem das mit Zn und Säure entwickelte AsH_3 durch eine salzsaure Cu_2Cl_2-Lsg. gewaschen wird. Letztere hat vor essigsaurem Blei den Vorzug, daß sie nicht bloß H_2S, sondern auch die H-Verbb. des P und Sb absorbiert. AsH_3 wird mittels des $HgCl_2$-Papieres an der Gelbfärbung des letzteren erkannt. *Tr.*

O. Ducru. Neue Methode zur Arsenbestimmung[3]). — Die vom Vf. benutzte Methode beruht darauf, daß er in schwach ammoniakalischer Lsg. in Ggw. von Ammoniumsalzen Arsensäure durch Kobaltlsg. fällt. Über die näheren Ausführungsbestimmungen ist schon früher[4]) berichtet worden. *Tr.*

Albert Atterberg. Schnelle Methode zur Bestimmung kleiner Arsenmengen[5]). — Zur Prüfung von As in Gebrauchsgegenständen, deren As-Menge in Schweden bei 200 qcm Tapeten bzw. 100 qcm Stoffen 0,2 mg nicht überschreiten soll, behandelt Vf. die gesetzlich vorgeschriebene Menge des Stoffes mit HCl (1,19) und 2 g $FeSO_4$ in einem langhalsigen Kolben (bei Bronzefarben unter Zusatz von 2 bis 3 g $FeCl_3$) und treibt das Destillat in einen 100 ccm-Kolben über. Von der auf 100 ccm aufgefüllten Fl. entnimmt man 3 ccm, verdampft diese mit 1 ccm HNO_3 (1,2), setzt nach Verjagen der HNO_6 0,5 ccm einer Lsg. von 1 g Natriumhypophosphit in 100 ccm HCl (1,12) zu und erhält nun beim erneuten Abdampfen, entsprechend dem As-Gehalt, grau oder schwarz gefärbte Ringe. Zum Vergleich dient dann eine analog behandelte, 0,2 mg As enthaltende Lsg., so daß man leicht entscheiden kann, ob das geprüfte Objekt mehr oder weniger As enthält. *Tr.*

Martin Rohmer. Scheidung des Arsens[6]). — Die vom Vf. beschriebene Methode beruht darauf, daß As aus einer arsensäurehaltigen Lsg. schnell und vollständig abgetrieben werden kann, wenn man in einem Strom von HCl und SO_2 destilliert und der Lsg. anfangs etwas

---

[1]) Analyst 26, 181—188. — [2]) Chem. Soc. J. 79, 715—718. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 25, 235—239. — [4]) Compt. rend. 131, 886—888; vgl. JB. f. 1900, S. 256. — [5]) Chemikerzeit. 25, 264. — [6]) Ber. 34, 33—38.

HBr zusetzt. Die SO_2 entfernt man aus dem Destillat, indem man die stark verd. Lsg. am Rückflußkühler unter Durchleiten von CO_2 kocht. Aus dem von SO_2 befreiten Destillat wird As als As_2S_3 gefällt, das man im Goochtiegel sammelt und in der üblichen Weise reinigt, sowie gewichtsanalytisch bestimmt. Das As im Destillat läßt sich nach Beseitigung der SO_2 auch maßanalytisch mit Jod bestimmen. Bei Trennung von As und Sb bestimmt man letzteres in der rückständigen Lsg. nach Entfernen des SO_2 und Zugabe von Weinsäure maßanalytisch oder auch durch Fällen mit H_2S. Ist Sn neben As vorhanden, so liegt Sn im Destillationsrückstande in vierwertiger Form vor. Den Schluß der Arbeit bilden analytische Belege. *Tr.*

Otto Rosenheim. Der Einfluß des Selens bei gewissen Arsenproben [1]). — Durch Tunicliffe und Rosenheim ist die Giftigkeit von Se erwiesen. Vf. hat deshalb das Verhalten von Se bei der Marsh-, der Gutzeit-, der Bettendorf-, der Reinsch- und der elektrolytischen Probe geprüft. Bei der Marshprobe werden 96 Proz. des angewandten Se vom Zn zurückgehalten, eine geringe Menge H_2Se kann man durch Vorlegen einer Bleiacetatlsg. absorbieren. Ohne letztere erhält man rote Beschläge. Se bedingt eine Verminderung des As-Spiegels, wenn As und Se gleichzeitig vorhanden sind, und zwar ist die Verminderung des As proportional dem vorhandenen Se. Im Entwickelungsgefäß bildet sich As_2Se_3. Dem Sb gegenüber verhält sich Se analog wie gegenüber dem As. Die Reinschprobe ist zum Nachweis von Se verwendbar und kann zur Trennung von As benutzt werden, wenn man Ag- statt Cu-Blech verwendet. Bei der Gutzeitprobe läßt sich H_2Se durch Bleiacetat zurückhalten. H_2Se gibt sonst ähnliche Färbungen wie AsH_3 mit $AgNO_3$- bzw. $HgCl_2$-Papier. Bei der Bettendorfprobe mit $SnCl_2$ wirkt Se störend, bei der elektrolytischen Methode wird Se leicht niedergeschlagen. *Tr.*

A. E. Berry. Die Wirkung der Marshprobe auf einige Handelsprodukte, die Selen und Tellur enthalten [2]). — Die H-Verbb. von S und Se beseitigt Vf. bei der Marshprobe, indem er die Gase über Baumwolle leitet, die mit Bleiacetatlsg. befeuchtet ist. In Handels-H_2SO_4 fand Vf. zuweilen bis 0,2 Proz. Se, Te hingegen nicht. Vf. hat nun die Marsh- und die Reinschprobe in Ggw. von Se und Te ausgeführt. Beide Elemente wurden in H_2SO_4-Lsg. bzw. alkalischer Lsg. angewandt. Im Marshapp. fällt hierbei ein Tl. der Elemente aus der Lsg. aus und entzieht sich der Einw. des nascierenden H. Die im Rohr des Marshapp. auftretenden Spiegel sind bei Te dunkel, an As erinnernd, bei Se schwarz bis rot. Hat man im Rohr einen aus As, S, Se und Te bestehenden Beschlag erhalten und behandelt ihn mit CNK-Lsg., so erhält man eine Lös. von CNSK und CNSeK, aus der $SO_2 + HCl$ das Se abscheiden. Der in CNK unl. Rückstand, mit Chlorkalklsg. behandelt, läßt etwas As in Lsg. gehen, während Te unl. zurückbleibt. Anwesenheit von Se stört bei der Reinschprobe nach Vf. nicht. *Tr.*

T. L. Phipson. Anwesenheit von Arsen in verschiedenen Handelsprodd. [3]). — Es handelt sich um das Vorkommen von As in S, Pyriten und Phosphaten. *Tr.*

---

[1]) Chem. News **83**, 277—280. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **20**, 322—324. — [3]) Chem. News **83**, 61.

Geo. H. Allibon. Arsen in Schwefelsäure[1]). — Bezugnehmend auf eine Mitteilung, nach der 1,92 bis 2,5 Proz. As_2O_3 in H_2SO_4 gefunden wurden, teilt Vf. seine Erfahrungen als Chemiker in der H_2SO_4-Industrie mit. Nach ihm enthält die Säure vom Gloverturm selten mehr als 0,5 bis 1 Proz. As_2O_3, die der Bleikammern 0,02 bis 0,1 Proz. Vf. hat auch nie, wie Campbell Brown angibt, Kristalle von As_2O_3 als Abscheidung der Säure beobachtet. *Tr.*

Allan Gibb. Die Bestimmung von Arsen und Antimon in Kupfermaterialien[2]). — Nachdem Vf. die verschiedenen Wege, die sich zu diesem Zwecke einschlagen lassen, besprochen hat, behandelt er ausführlich die Destillationsmethoden. $AsCl_3$ geht glatt bei der Dest. in HCl-Lsg. ohne Sb über, wenn man durch $CaCl_2$ den Sdp. erhöht. Um die Bestimmung bei Cu auszuführen, bringt man feine Schnitzel oder dünnes Blech desselben mit $FeCl_3$ und $CaCl_2$ in HCl zusammen und titriert das Destillat nach vollendeter Dest. mit Jodlsg. Der Sdp. steigt bis etwa 120°, bei welcher Temperatur $SbCl_3$ nicht flüchtig ist. Gibt man, nachdem das $AsCl_3$ abdestilliert ist, zur Steigerung des Sdp. eine gesättigte $ZnCl_2$-Lsg. und ein gleiches Vol. HCl hinzu, die 100 g Cu als $CuCl_2$ in 1 l gelöst enthält, so geht beim Destillieren alles $SbCl_3$ über. Zur Analyse löst man das Kupfermaterial in Königswasser, erhitzt die Lsg. nach dem Verdünnen auf 250 ccm zum Sieden, gibt, wenn nicht genügend Fe vorhanden ist, 1 ccm gesättigte $FeCl_3$-Lsg. hinzu und versetzt mit festem Na_2CO_3 bis zum bleibenden Niederschlag. Dieser enthält alles As und Sb, er wird mit W. gewaschen und aus einem Destillationskolben, der ein Thermometer und einen Tropftrichter im doppelt durchbohrtem Stopfen trägt, nach Zusatz von 50 ccm $ZnCl_2$-Lsg. und 0,25 reinem, elektrolytischem Cu bei 115° destilliert. Nach dem Wechseln der Vorlage erhöht man die Temperatur erst auf 150 bis 160°, dann auf 200°, indem man aus dem Trichter 10 ccm HCl zutreten läßt. Die mit NH_3 neutralisierten Destillate versetzt man mit wenig Weinsäure und titriert nach Zusatz von $NaHCO_3$ mit Jodlsg. den As- bzw. Sb-Gehalt der beiden Destillate. *Tr.*

E. Saville Peck. Die Gegenwart von Arsen im Ferrum reductum und seine annähernde Bestimmung[3]). — Vf. behandelt 0,2 g Ferrum reductum mit 0,2 g $KClO_3$ und 2 ccm HCl, vertreibt das Cl durch Erwärmen, füllt die Fl. auf 2 ccm mit HCl auf, filtriert, versetzt 1 ccm (0,1 g Substanz) mit 3 ccm $SnCl_2$-Lsg. (nach D. A.-B. IV) und vergleicht die im Laufe einer Stunde auftretende hellbraune Färbung von As mit einer analog behandelten Fl. von bekanntem As-Gehalt. *Tr.*

Alfred C. Chapman. Arsen in Kohlen und Koks[4]). — Da für Mälzereien möglichst As-freie Kohlen nötig sind, so sind in Laboratorien häufig As-Bestimmungen in diesen Materialien auszuführen. Da die hierzu empfohlenen Methoden nicht ausreichend sind, weil As nach Vf. in den Kohlen als Arsenpyrit vorliegt, so hat Vf. folgendes Verfahren vorgeschlagen. Vf. erhitzt im Pt- oder Ag-Tiegel die fein pulverisierte Kohle (0,5 bis 2 g) mit 2 g MgO und $^1/_2$ g Na_2CO_3 bis zur starken Rot-

---

[1]) Chem. News 83, 107. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 20, 184—188. — [3]) Pharm. J. 1901, S. 130—131; Ref. Chem. Centr. 72, II, 600. — [4]) Analyst 26, 253—260.

glut, den Tiegelinhalt von Zeit zu Zeit mit einem Pt-Draht umrührend. Nach einstündigem Erhitzen gibt man noch 0,5 g NO_3NH_4 zu und erhitzt abermals 5 Min. Den Tiegelinhalt zers. man dann mit verd. H_2SO_4, konz. die Lsg., um unzers. Nitrate zu beseitigen, und prüft dann im Marsh-Berzeliusapp., die entstehenden As-Spiegel mit solchen von bekanntem As-Gehalt vergleichend. Vf. führt dann eine Anzahl von As-Bestimmungen in Kohlen an. *Tr.*

R. F. Wood Smith u. R. L. Jenks. Arsen in Kohle und Koks[1]). — Da dem Malz ein eventueller As-Gehalt durch die Feuerung, die zum Trocknen desselben dient, zugeführt wird und hierbei nur das flüchtige As in Betracht zu ziehen ist, so hat Vf. in Kohle sowie Koks das flüchtige und gebundene As ermittelt, indem er 5 bis 15 g des zu prüfenden Materials in einem schwer schmelzbaren Rohre im Luftstrome erhitzt und mittels einer Saugpumpe die Verbrennungsprodd. in einer Vorlage, die mit verd. As-freier H_2SO_4 beschickt ist, sammelt. Das Erhitzen erfordert etwa 3 Stdn. Zeit. Der Inhalt der Vorlage wird auf ein bestimmtes Vol. aufgefüllt und ein aliquoter Tl. zur As-Bestimmung im Marshapp. verwendet. Um den As-Gehalt schließlich in der bei der Verbrennung zurückbleibenden Asche zu ermitteln, wird dieselbe fein zerrieben, mit verd. H_2SO_4 in einen Kolben gespült, das Ganze schwach erwärmt und nach 12 stündigem Stehen auf ein bestimmtes Vol. aufgefüllt und in einem aliquoten Tl. das As mittels des Marshapp. bestimmt. Die Menge des flüchtigen As ist viel geringer als die des in der Asche zurückgehaltenen As. *Tr.*

L. Archbutt u. P. G. Jackson. Die Bestimmung von kleinen Arsenmengen in Koks[2]). — Das in dem aus Malz und Hopfen gebrauten Biere aufgefundene Arsen stammt von der pyrithaltigen Feuerung (Anthracit, Koks), die zum Trocknen des Malzes benutzt wird. Vf. hat nun zur Bestimmung der geringen in den Feuerungsmaterialien vorhandenen As-Mengen 50 g einer sehr fein zerriebenen Durchschnittsprobe 2 Stdn. lang mit 100 ccm HNO_3 (1,42) in einer Retorte erhitzt und nach dem Verdünnen die klar filtrierte Fl. auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Den Rückstand erhitzt man hierauf mit 25 ccm H_2SO_4 (um $Fe(NO_3)_3$ in $Fe_2(SO_4)_3$ überzuführen) auf dem Sandbade und dampft nach wiederholtem Verdünnen mit W. ab, bis alle HNO_3 vertrieben ist, verd. auf 50 ccm, gibt 25 g reines NaCl und 2 g $FeSO_4$ zu und destilliert das As über, was erreicht ist, wenn die Temperatur auf 125° gestiegen ist. Vff. geben hierauf zu dem sauren Destillat etwas reines ZnS, sammeln die entstandene Fällung von koaguliertem Arsensulfid, kochen dasselbe mit 300 ccm W. bis zur Lsg., konz. die filtrierte Fl. und titrieren nach Zusatz von $NaHCO_3$ mit Jodlsg. in Ggw. von Stärke. Durch einen Kontrollversuch bestimmt man einen eventuellen As-Gehalt der Reagenzien. *Tr.*

Arthur R. Ling und B. E. R. Newlands. Untersuchung von Brennmaterialien, die bei der Malzbereitung angewandt werden, mit besonderer Berücksichtigung ihres Arsengehaltes[3]). — Verbrennt man

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 20, 437. — [2]) Daselbst, S. 448—450. — [3]) J. of the federated Inst. of Brewing 7, 314—337 (Sep. vom Vf.); Ref. Chem. Centr. 72, II, 1133.

mit Kalk gemischte Kohlen, so werden die in den letzteren enthaltenen As-Verbb. zurückgehalten und es läßt sich so ein eventueller As-Gehalt durch die Analyse der Asche der mit Kalk verbrannten organischen Substanz ermitteln, indem man den Ascherückstand in verd. Säuren löst und nach Marsh-Berzelius unter Beachtung der von Hehner angegebenen Kautelen prüft. Eisenarsenid der Kohlen geht beim Verbrennen in Arseniat über. *Tr.*

B. E. R. Newlands und Arthur R. Ling. Über das Vorkommen von Arsen im Zucker, Malz und Bier [1]). — Nach Vffn. enthielten Handelsglucosen 0,006 bis 0,0098 Proz. As_2O_3. Das in verschiedenen Malzsorten aufgefundene Arsen läßt sich vermeiden mit besseren Darröfen und sachgemäßeren Verbrennungsmaßregeln des Feuerungsmaterials. Der größte Teil der von den Vffn. auf As geprüften Malze war As-frei. Bei der Gärung der Würze können in derselben enthaltene Sulfite zum Teil in H_2SO_4, zum Teil in H_2S übergehen, doch wird durch letzteren As nicht gefällt. As wird bei der Gärung wahrscheinlich in AsH_3 oder gasförmige Verbb. übergeführt. *Tr.*

Alfred C. Chapman. Nachweis von Arsen in Bier und Braumaterialien [2]). — Von den beiden möglichen Methoden, der Marsh- und Reinschprobe, eignet sich letztere am besten zum Nachweise von As im Bier. Vf. erhitzt zu diesem Zwecke 300 bis 500 ccm Bier, welches mit einigen Tropfen HCl versetzt ist, zur Vertreibung des A. auf dem Wasserbade, gibt dann etwa $^1/_5$ des Fl.-Vol. an reiner HCl hinzu und führt ein kleines Stück Kupfergaze an einem Cu-Draht in die Fl. ein. Ist nach einstündigem gelinden Sieden das Cu blank geblieben, so liegt entweder kein As oder weniger als 1 Millionstel As_2O_3 vor. Ist die Cu-Gaze in ihrer Farbe verändert, so wäscht man sie mit W., A., Ä. und erhitzt sie dann in einem Glühröhrchen. Ein hierbei entstehendes kristallinisches Sublimat von As_2O_3 prüft man auf letztere mittels des Mikroskops. Auch im Malz hat Vf. Spuren von As auf obige Weise nachgewiesen. *Tr.*

Alfred H. Allen. Arsennachweis in Bier [3]). — Über den Inhalt dieser Arbeit ist schon früher an anderer Stelle [4]) berichtet worden. *Tr.*

Arsen in Bier [5]). — Es handelt sich hier um einen Bericht der Brauervereinigung von Manchester. Die Kommission, welche sich mit dieser Angelegenheit befaßt hat, erklärt, daß der As-Gehalt von Zucker herrührt, zu dessen Darst. unreine H_2SO_4 Verwendung gefunden hatte. In den eigentlichen Braumaterialien wurde As nicht erkannt, doch sollen Spuren in Malz und Hopfen sich finden. Zum As-Nachweis empfiehlt die Kommission die Reinschmethode mit Cu-Gaze in HCl-haltiger Fl. *Tr.*

F. Fairley. Arsenbestimmungen in Malzdarren [6]). — Das dem Heizmaterial entstammende Arsen setzt sich im Laufe der Zeit an den Ziegelsteinen der Darre an, und durch den As-haltigen Staub der Darre haftet As_2O_3 dem Malz äußerlich an. Durch äußerliches Sieben läßt

---

[1]) J. of the federated Inst. of Brewing 7, 181—189 (Sep. vom Vf.); Ref. Chem. Centr. 72, II, 1132—1133. — [2]) Analyst 26, 8—10. — [3]) Daselbst, S. 10—13. — [4]) Chem. News 82, 305; vgl. JB. f. 1900, S. 256. — [5]) Analyst 26, 13—15. — [6]) Daselbst, S. 177—180.

sich ein solches Malz nur bis zu gewissem Grade reinigen. Um den As-Gehalt in den Ziegelsteinen des Darrofens zu ermitteln, hat Vf. Ziegelpulver (2 bis 5 g) mit 20 bis 50 ccm 25 %iger H_2SO_4 ausgezogen und die Lösung nach dem Verdünnen nach Marsh geprüft. Bei der quantitativen Bestimmung destilliert man 10 bis 20 g Ziegelpulver mit HCl und $FeCl_2$ und fällt das im Destillat enthaltene $AsCl_3$ mit H_2S. Beim Staub (aus dem Darrofen) behandelt man 5 g mit 10 bis 50 ccm konz. H_2SO_4 + 20 ccm HNO_3 (1,42), um organische Substanz zu zerstören, entfernt HNO_3 und Stickoxyd und prüft wie oben. Die H_2SO_4 reinigt Vf., indem er 25 bis 30 Proz. $KHSO_4$ oder $NaHSO_4$ bzw. eine entsprechende Menge K_2SO_4 oder Na_2SO_4 zusetzt und dann nach weiterer Zugabe von $KMnO_4$ oder $K_2Cr_2O_7$ destilliert. Bei Handels-H_2SO_4 wählt Vf. statt Alkalisulfat Ammoniumsulfat, um Stickoxyde zu zerstören. *Tr.*

E. W. T. Jones. Arsen in Bier [1]). — Um qualitativ zu prüfen, dampft Vf. 250 ccm Bier auf 100 ccm ein, gibt 25 ccm starke HCl hinzu und bringt in die sd. Fl. etwas Cu-Gaze. Wird letztere geschwärzt, so wäscht man sie mit W. und A. und erhitzt sie trocken in einem horizontal gehaltenen Glasrohr. Das entstandene Sublimat besteht aus oktaëdrischen oder tetraëdrischen Kristallen von As_2O_3. Bei der quantitativen Bestimmung verfährt man anfangs wie bei der qualitativen Probe, benutzt aber nacheinander 2 oder mehr Rollen aus Cu-Gaze, die man nach dem Abwaschen mit NaOH und H_2O_2 behandelt. In der so erhaltenen alkalischen Arseniatlsg. wird, nach Beseitigung der Cu-Fällung, mit H_2SO_4 angesäuert, mit SO_2 red. und schließlich mit H_2S das As_2S_3 gefällt. Das durch Lösen in NH_3 und Ausfällen mit HCl gereinigte und von S durch CS_2 befreite As_2S_3 wird schließlich gewogen. *Tr.*

John Ryder und Alfred Greenwood. Arsen in Bier [2]). — Vf. engt 2 l Bier auf 1 l ein und kocht nach Zufügen von 3 bis 4 g Blattkupfer und Ansäuern mit reiner HCl. Wird auf dem Cu nichts mehr abgeschieden, so wäscht man es ab, löst es in HNO_3 (1,42), gibt H_2SO_4 hinzu, dampft ab und destilliert schließlich nach Zufügen von $FeSO_4$ und reiner HCl das As als $AsCl_3$ ab. Das mit H_2S aus dem Destillat ausgefällte As_2S_3 löst man in verd. NH_3, dampft die filtrierte Lsg. in einem gewogenen Porzellantiegel ab und trocknet bei 100°. *Tr.*

William Thomson. Über den Nachweis und die Bestimmung von Arsen in Bier und Nahrungsmitteln [3]). — Durch den allgemein üblichen Trockenprozeß für Malz und Hopfen werden genannte Materialien arsenhaltig. Infolge der hierdurch bedingten Vergiftungsfälle nach Genuß As-haltiger alkoh. Getränke sucht Vf. zum Nachweis des As ein vereinfachteres Verfahren ausfindig zu machen. Die organische Substanz zerstört Vf. mit HNO_3, der eine geringe Menge H_2SO_4 zugesetzt ist. Nach vollständiger Entfernung der HNO_3 durch Abdampfen wird der Rückstand gelöst und ein aliquoter Teil der Lsg. zur Prüfung im Marsh-App. verwendet, um so einen Spiegel von möglichst geringer Intensität zu erhalten. Die angewandte H_2SO_4 wird durch Dest. mit CrO_3 von As befreit. Um die H-Entw. in Gang zu bringen, gibt Vf. zu dem

---

[1]) Chem. News 83, 25—26. — [2]) Daselbst, S. 61. — [3]) Daselbst 84, 173—174.

Zn-H_2SO_4-Gemisch 1 Tropfen $CuSO_4$-Lsg. Bei geringen As-Mengen hält Hg in Berührung mit Zn fast alles As zurück, Mg, Sn, Pb halten 1 Tl. zurück, Al und Cu aber nur Spuren. Beträgt die in den App. eingeführte As-Menge $^1/_{1000}$ grain, so treten im Rohr zwei durch einen Zwischenraum getrennte Ringe auf, die allotrope Modifikationen (D. 5,705 bzw. 4,769) darstellen. Ist der H im App. mit W. gesättigt, so treten diese Ringe nicht auf, desgleichen nicht, wenn geringe Mengen von A., Ä. oder P.Ä.-Dampf zugegen sind. *Tr.*

William Thomson und James Porter Shenton. Arsennachweis in Bier, Braumaterialien und Nahrungsmitteln [1]). — Ein Teil des Inhalts dieser Arbeit deckt sich im wesentlichen mit demjenigen einer anderen Mitteilung [2]). Berücksichtigt wird die Reindarst. von As-freier H_2SO_4 oder HCl durch Dest. mit CrO_3. Um das bei der Dest. von HCl mit CrO_3 entstandene Cl zu beseitigen, gibt man etwas C_6H_5OH zu. Im Anschluß hieran wird die Zerstörung der organischen Substanz im Bier mittels HNO_3 und H_2SO_4 besprochen. Bei der Prüfung im Marsh-App. soll das Gas durch ein mit Filtrierpapier und Watte beschicktes Rohr geleitet werden; ferner sollen Gummistopfen beim App. vermieden werden, der App. $^1/_3$ mit Zn gefüllt und die H_2SO_4 1:7 verd. sein. Zur Beschleunigung der H-Entw. wählten Vff. einen Zusatz von $CuSO_4$. Die zu prüfende Fl. wird nach und nach zugefügt und der As-Spiegel mit Spiegeln von bekanntem As-Gehalt verglichen. Den von der Brauereigenossenschaft vorgeschlagenen As-Nachweis in HCl-Lsg. mit Cu und Sublimation des As_2O_3 halten Vff. für nicht so genau wie die Marsh-Probe. Bei der Gutzeit-Probe ferner werde nur dann aller eventuell vorhandener H_2S zurückgehalten, wenn man das entwickelte Gas durch eine Bleisalzlsg. leitet, ein mit Bleiacetat getränktes Papier reiche nicht aus. Malz bzw. Koks zerstören Vff. gleichfalls mit HNO_3 und dann mit H_2SO_4. Vff. zeigen ferner, daß Glas, welches etwa 0,095 bis 0,446 Proz. As_2O_3 enthält, selbst bei stundenlanger Einw. von Säuren As nicht an die Lsg. abgibt; anders ist es hingegen bei Einw. von Alkalien. Führt man Natriumselenit in einen Marsh-App. ein, so entsteht ein hellroter Spiegel. Hieran schließt sich eine Diskussion über obigen Gegenstand. *Tr.*

Diskussion über die Anwesenheit von Arsen in Bier [3]). — Diese Diskussion handelt über den As-Gehalt von Malz, Kohlen und Koks. Auch der As-Gehalt der zur Bierbereitung benutzten Glucose wird berücksichtigt, sowie die Methode, die zum As-Nachweis dienen soll. *Tr.*

A. J. Murphy. Arsenhaltiges Bier und Malz [4]). — Vf. bespricht die As-Verunreinigung, welche Malz und Bier erfahren können, und die Verfahren (Marsh, Reinsch und Gutzeit), die zum Nachweise von As unter solchen Bedingungen Verwendung finden können. Um nach Marsh kleine As-Mengen an der Stärke des Spiegels abschätzen zu können, verwendet Vf. Vergleichsspiegel, die er unter näher bezeichneten Vorsichtsmaßregeln (Reinheit der Materialien, Aufbau des App., Stärke der Säure, Geschwindigkeit der Gasentw. usw.) darstellt. Nach der

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 20, 204—208. — [2]) Chem. News 84, 173—174; vgl. vorangehendes Referat. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 20, 208—209. — [4]) Daselbst, S. 340—342.

Reinsch-Methode gelingt noch der Nachweis von 1 Tl. As_2O_3 in 1000000 Tln. Vf. hält die Marsh- wie die Reinsch-Probe beide für gut und bedient sich beider. *Tr.*

H. Pélabon. Einwirkung von Wasserstoff auf Realgar und die umgekehrte Reaktion. Einfluß von Druck und Temperatur [1]). — Erhitzt man Realgar in Ggw. von As mit H im Rohr, so ist, sofern die Menge des As eine gewisse Grenze nicht überschreitet, das Verhältnis des gebildeten H_2S nur von der Temperatur abhängig und bleibt für einen Temperaturgrad konstant, wenn man Realgar und As in wechselnden Mengen verwendet. Der Gasdruck hat keinen Einfluß auf die Zus. des Gassystems, wenn man das Sulfid mit As und H unter verschiedenem Druck im Rohr erhitzt. Der Druck beeinflußt aber das Verhältnis vom Partialdruck des H_2S zum Gesamtdruck des Gasgemisches, wenn man bei Ausschluß von As arbeitet. Je schwächer der Druck wird, um so mehr erhöht sich der Wert dieses Verhältnisses und entfernt sich von der Zahl, die man in Ggw. von einem As-Überschuß erhält. *Tr.*

L. Vanino und C. Griebel. Über die Einwirkung von Ammoniumcarbonat auf Schwefelarsen [2]). — Vff. suchten experimentell die Frage zu entscheiden, ob aus einer Lsg. von As_2S_3 in $CO_3(NH_4)_2$ durch Zusatz von Säure unter gewissen Vorsichtsmaßregeln auch ohne weitere Zugabe von H_2S die Abscheidung des As als As_2S_3 eine vollständige ist. Die Versuche, welche die in der Literatur über diesen Punkt vorhandenen Widersprüche aufklären sollten, lehrten, daß in Ggw. von viel W. in verschlossener Flasche die Fällung des As eine vollständige ist. Ferner weisen Vff. noch darauf hin, daß bei der Trennung der S-Verbb. von As, Sb und Sn ein stärkeres Erwärmen mit starker HCl zu vermeiden ist, da, wie schon Piloty und Stock erkannt haben, sonst eine Verflüchtigung des As eintritt. *Tr.*

O. Kühling. Über das Verhalten der arsenigen Säure gegen Permanganat [3]). — Nach Vf. kann man As_2O_3, in wenig Alkali gelöst, in Ggw. von $ZnSO_4$ mit $KMnO_4$ bestimmen, wenn man von letzterem so viel zugibt, daß die durch $KMnO_4$ entstandene Rotfärbung auch bei $^1/_4$- bis $^1/_2$ stündigem Erhitzen bestehen bleibt. Das zum Lösen angewandte Alkali muß frei von oxydablen Stoffen sein. Erwärmen mit $KMnO_4$ im Überschuß und Versuche, das unverbrauchte $KMnO_4$ bzw. das abgeschiedene MnO_2 jodometrisch zu bestimmen, führten nicht zum Ziele. Glatt gelingt jedoch die Oxydation von As_2O_3 durch $KMnO_4$ in Ggw. von 10 bis 20 Proz. H_2SO_4. Auch hierbei müssen die Reagenzien frei von oxydablen Stoffen sein. Die Oxydation der As_2O_3 durch $KMnO_4$ in Ggw. von H_2SO_4 ist als beendet anzusehen, wenn nach 1 bis 2 Min. langem Sieden die Rotfärbung bestehen bleibt. Für die Berechnung gilt, daß 2 Moll. $KMnO_4$ in Ggw. von $ZnSO_4$ 3 O-Atome, in H_2SO_4-Lsg. 5 O-Atome abgeben. *Tr.*

S. Avery und H. T. Beans. Lösliches Arsentrioxyd im Parisergrün [4]). — Vff. schließen aus ihren Versuchen, die auch graphisch veranschaulicht sind, daß die Wirkung des W. auf Parisergrün eine hydro-

[1]) Compt. rend. **132**, 774—777; vgl. auch JB. f. 1900, S. 261. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. **40**, 589—591. — [3]) Ber. **34**, 404—406. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. **23**, 111—117.

lytische ist. Wahrscheinlich werden hierbei geringe Mengen von Kupferacetat, As_2O_3 und basischem Kupferacetat gebildet. Die Rk. scheint mit dem Massenwirkungsgesetz im Einklang zu sein, ein Gleichgewichtszustand wird erreicht, wenn ungefähr 36 Proz. As_2O_3 in Lsg. gegangen sind. Die Menge des in Lsg. gegangenen As_2O_3 scheint von der Einwirkungsdauer, der Konz. der Lsg. und der Beschaffenheit des Parisergrüns abzuhängen. Vff. haben Parisergrün ferner mit einer Lsg. von CH_3COONa, in dem As_2O_3 leichter l. ist als in W. und welches die hydrolytische Spaltung verhindert, behandelt und in der nach dem Erhitzen abgekühlten, filtrierten Lsg. As_2O_3 mit Jod titriert. Die Menge des mit CH_3COONa in der Wärme ausgezogenen As war geringer als 1 Proz. In Ggw. von W. führte CO_2 27 Proz. As_2O_3 vom angewandten Parisergrün und 48,5 Proz. des vorhandenen As_2O_3 in Lsg. über. *Tr.*

S. Avery und H. T. Beans. Eine rasche Methode zur Bestimmung von arseniger Säure im Parisergrün[1]). — 0,2 bis 0,3 g der gepulverten Probe werden mit 25 ccm W. angeschlämmt und unter Rühren durch Zutropfen von HCl in Lsg. gebracht. Alsdann gibt man Na_2CO_3 hinzu, bis eine Fällung entsteht, fügt zwecks Lsg. des gefällten Cu 2 bis 3 g Kaliumtartrat in Lsg. zu, verd. auf 200 ccm, gibt festes $NaHCO_3$ hinzu und titriert mit Jodlsg. in Ggw. von Stärke. Die Ggw. von Cu-Salz stört nicht, da es nicht als Kupferoxydul vorliegt. Das As ist im Parisergrün als As_2O_3 enthalten. *Tr.*

A. Astruc und J. Tarbouriech. Acidimetrie der Arsensäure[2]). — In Ggw. von Methylorange wird 1 Mol. Arsensäure durch 1 Mol. KOH, NaOH und NH_3 neutralisiert, desgleichen durch $^1/_2$ Mol. BaO, SrO oder CaO, wenn man in der Kälte oder Wärme arbeitet. Wendet man Phenolphtaleïn als Indicator an, so werden für 1 Mol. Arsensäure in der Kälte 2 Moll. Alkalibase oder 1 Mol. Erdalkalibase zur Neutralisation verbraucht. In der Siedehitze verhalten sich die Ätzalkalien wie in der Kälte, bei den Erdalkalien hingegen tritt erst ein Umschlag ein, wenn 1,5 Moll. SrO oder BaO verbraucht sind. Gibt man zu einer Lsg. von Arsensäure ein Mono- oder Dimetallphosphat, ein Erdalkalichlorid, sowie überschüssige Alkalilsg., die man hierauf mit Säure zurücktitriert, so ist das gefällte Trierdalkaliarseniat gelatinös. Fügt man jetzt Säure bis zum Verschwinden der vom Phenolphtaleïn herrührenden roten Färbung hinzu, so löst sich der Niederschlag nach und nach auf unter Bildung eines Dierdalkaliarseniats. In der Siedehitze wird das Triarseniat kristallinisch, bleibt unl. und geht auf weiteren Säurezusatz nicht in das Diarseniat über. *Tr.*

Le Roy W. McCay. Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure[3]). — Wirkt H_2S auf Lsgg. von Arsensäure ein, so wird *Monosulfoxyarsensäure* stets gebildet. Diese ist aber unbeständig und spaltet sich bei Mangel an H_2S zum Teil in As_2O_3 und S, während As_2S_3 aus H_2S und As_2O_3 entsteht. Der noch unzers. Teil von As_2O_5 geht mit H_2S in As_2S_5 über. Leitet man in As_2O_5-Lsg. H_2S langsam bzw. abwechselnd ein, so erhält man ein Gemenge von As_2S_5, As_2S_3 und S. Wählt man einen raschen Strom von H_2S und läßt ihn lange Zeit durch die kalte oder heiße Lsg. hindurchstreichen, so zerfällt die

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **23**, 485—486. — [2]) Compt. rend. **133**, 36—38. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **29**, 36—50; vgl. auch. JB. f. 1900, S. 263.

Monosulfoxyarsensäure nicht, sondern geht allmählich in As_2S_5 über. In dem zweiten Teile der Arbeit bespricht Vf. die Isolierung der Monosulfoxyarsensäure in Form ihres tertiären *Natriumsalzes*[1]), $Na_3AsSO_3 + 12 H_2O$, während der dritte Teil sich mit der Bildung und Isolierung der *Disulfoxyarsensäure*[1]) befaßt, die durch ihr *Natriumsalz*, $Na_3AsO_2S_2 + 11 H_2$, identifiziert wurde. *Tr.*

R. F. Weinland und P. Lehmann. Über die Einwirkung von Natriumäthylat und Alkalien auf Arsenpentasulfid[2]). — Durch eine Arbeit von McCay[3]) über den gleichen Gegenstand sehen sich Vff. veranlaßt, ihre noch nicht völlig abgeschlossenen Versuche mitzuteilen. Vff. fanden in Übereinstimmung mit den Angaben McCays, daß beim Lösen von As_2S_5 in NaOH, KOH, NH_3 und $Ba(OH)_2$ sich Sulfarsenat und Sulfoxyarsenat bilden. Von Sulfoxyarsenaten wurden in allen Fällen Mono- und Disulfoxyarsenat nachgewiesen, letzteres in vorwiegender Menge (McCay fand die Monosulfoverb. im Überschuß). Zum Unterschied von Mc Cay nehmen Vff. bei ihren Versuchen berechnete Mengen der Hydroxyde (Mc Cay wählt einen Überschuß) und lassen $Ba(OH)_2$ in der Kälte einwirken (Mc Cay kocht mit $Ba(OH)_2$). Die von Vffn. angewandte Methode gestattet, ein Gemenge von Sulfarsenat, Mono- und Disulfoxyarsenat zu analysieren. Die Einw. von KOH auf As_2S_5 verläuft entsprechend der Gleichung $4 As_2S_5 + 24 KOH = 3 AsS_4K_3 + 3 AsS_2O_2K_3 + 2 AsSO_3K_3 + 12 H_2O$; die entstandenen K-Salze werden mittels ClO_3Na in die Na-Salze umgewandelt. Ob die K-Salze sich beim Lösen direkt bilden oder zum Teil erst aus anderen Salzen durch Umlagerung entstehen, ist noch nicht entschieden worden. Löst man $As_2S_3 + S_2$ in NaOH, so entstehen die analogen Salze, besonders Disulfoxyarsenat. Die Literaturangabe, daß Säuren aus einer Lsg. von As_2S_5 in Laugen alles As als As_2S_5 abscheiden, ist unrichtig, da Sulfoxyarsenate von Säuren in der Kälte nur teilweise, beim Kochen aber unter Bildung von As_2O_3 zers. werden. Einw. von NaOH auf As_2S_3 gibt unter Abscheidung von As Sulfarsenat, Mono- und Disulfoxyarsenat. Einw. von Na_2S auf As_2O_3 führt neben As zu Sulfoxyarsenaten. Bei Verwendung alkoh. NaOH wird As nicht oder nur in geringer Menge abgeschieden, als Salze erhält man dann Mono-, Disulfoxyarsenat und Arsenat, aber kein Sulfarsenat. Mit Kaliumnatriumtartratlsg. versetzte Brechweinsteinlsg. ist ein vorzügliches Reagens auf Sulfarsenat. Es entsteht hierbei Sb_2S_4 unter Reduktion des Sulfarsenats zu arseniger Säure, $AsS_4Na_3 + Sb_2O_3 = AsO_3Na_3 + Sb_2S_4$. Arsenat und Sulfoxyarsenate reagieren nicht mit diesem Reagens. Letzteres eignet sich daher zur Trennung. *Tr.*

William Henry McLauchlan. Über die Darstellung einiger Sulfoxyarsenate[4]). — Vf. hat ein tertiäres und ein neues Salz, ein sekundäres Ammoniummonosulfoxyarsenat erhalten, indem er die pulverisierte Schmelze von 20 g As_2O_3 und 21 g S mit verd. NH_3 nach gutem Schütteln 24 Stdn. stehen ließ, dann vom Ungelösten abfiltrierte und das Filtrat mit A. versetzte. Die hierbei entstehende ölige Abscheidung trennt man von der Fl. und bringt sie durch Eis zum Kristallisieren.

[1]) Ber. 32, 2473—2474; vgl. JB. f. 1899, S. 501. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 26, 322—344. — [3]) Daselbst 25, 459; vgl. JB. f. 1900, S. 263. — [4]) Ber. 34, 2166—2172.

Nach der Abscheidung des öligen Bestandteiles gibt weiterer A.-Zusatz eine kristallinische Fällung des sekundären Ammoniummonosulfoxyarsenats. Die beiden Salze muß man rasch trocknen und analysieren, da sie leicht NH_3 verlieren. *Tertiäres Ammoniummonosulfoxyarsenat*, $(NH_4)_3AsO_3S + 4H_2O$. *Sekundäres Ammoniummonosulfoxyarsenat*, $(NH_4)_2HAsO_3S$. Vf. zeigt ferner, daß die Einw. von NaOH bzw. $Ba(OH)_2$ auf ein Gemisch von 1 Mol. As_2S_3 + 1 Mol. S zu Sulfoxyarsenaten führt. Dargestellt wurden nach dieser Methode *Natriummonosulfoxyarsenat*, $Na_3AsO_3S + 12H_2O$, sowie *Natriumdisulfoxyarsenat*, $Na_3AsO_2S_2 + 11H_2O$, glänzende, perlenartige Kristalle. Bei der Besprechung der Rkk. berücksichtigt Vf. die über den gleichen Gegenstand handelnden Arbeiten von Weinland und Lehmann [1]), sowie von Mc Cay [2]). *Tr.*

P. Biginelli. Zusammensetzung und chemische Konstitution des arsenhaltigen Gases aus Tapeten [3]). — Über diese Arbeit ist aus anderer Quelle [4]) schon früher berichtet worden. *Tr.*

G. Pouchet. Über die Lokalisation und Verteilung von Antimon im Organismus [5]). — Die vom Vf. an Kaninchen und Hunden ausgeführten Versuche lehren, daß die toxische Wirkung ebenso wie die Verteilung des Sb bei wesentlich größeren Dosen als bei As beginnt. Ferner ist die Lokalisation des Sb eine andere als die des As. Werden As und Sb gemeinsam gegeben, so scheint Sb die toxische Wirkung des As zu erhöhen. *Tr.*

G. Clausen Friend und Edgar F. Smith. Das Atomgewicht des Antimons [6]). — Vff. erhitzen zur Bestimmung des Atomgewichts von Sb Kaliumantimonyltartrat im HCl-Strome und berechnen aus dem als Rückstand verbleibenden KCl das Atomgewicht. Das durch Eintropfen von H_2SO_4 in konz. HCl bereitete HCl-Gas wird nach dem Trocknen in einen Doppeltiegel eingeführt. In einem größeren Tiegel sitzt in einer durchlochten Porzellanplatte ein zweiter Porzellantiegel mit der Substanz. Der Deckel des äußeren, größeren Tiegels besitzt 2 Öffnungen, durch deren eine mittels eines Porzellanrohres das HCl-Gas eingeleitet wird, während es aus der zweiten wieder austreten kann. Anfangs wurde 2 Stdn. auf 150°, dann schließlich bis zur starken Rotglut erhitzt. Von nicht verbrannten C-haltigen Beimengungen befreit man das rückständige KCl, indem man es in W. aufnimmt, nachdem man vorher schon im O-Strom erhitzt hat; man dampft dann die KCl-Lsg. ab, glüht und wägt. Als Mittelwert wurde $M = 120{,}353$ gefunden. Baryum- bzw. Silberantimonyltartrat ließen sich nicht an Stelle des obigen Kaliumsalzes verwenden. *Tr.*

G. Denigès. Qualitative und quantitative Bestimmung von Spuren von Antimon in Gegenwart großer Mengen von Arsen [7]). — Nach dem Verfahren des Vfs. gelingt es, $^1/_{1000}$ mg und noch weniger Sb, selbst wenn es mit einer 500 mal größeren Menge As gemischt ist, zu bestimmen. Taucht man ein am besten zugespitztes Sn-Blech in eine Lsg. einer Sb-haltigen Substanz in 25%iger HCl, die sich in einer Platin-

[1]) Vgl. das vorangehende Referat. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **25**, 461; vgl. JB. f. 1900, S. 263. — [3]) Gazz. chim. ital. **31**, I, 58—73. — [4]) Vgl. JB. f. 1900, S. 259. — [5]) Compt. rend. **133**, 526—527. — [6]) Amer. Chem. Soc. J. **23**, 502—505. — [7]) Compt. rend. **133**, 688—689; Bull. soc. chim. [3] **25**, 995—1000; J. Pharm. Chim. [6] **14**, 443—449.

schale befindet, so entsteht in dem Augenblicke, wo Sn das Pt berührt, ein brauner Sb-Fleck, wenn nicht weniger als 1 mg pro ccm in der HCl-Fl. vorliegt. Bei geringeren Sb-Mengen hängt das Auftreten des Fleckes von der in der Fl. gelösten Sb-Menge, sowie von der Zeit ab. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei 0,002 Sb für 20 ccm Fl. bei einer Einw. von $^1/_2$ Stde. In einer Lsg. von As_2O_3 in 25%iger HCl tritt unter obigen Bedingungen kein Fleck auf, wenn 5 mg Arsen pro ccm bei $^1/_2$ stündiger Einw. nicht überschritten werden. Lsgg., die As und Sb zusammen enthalten, gestatten daher einen Nachweis von 0,002 mg Sb in Ggw. von 0,25 mg As. Bei einer quantitativen Sb-Bestimmung vergleicht man mit Sb-Lsgg. von bekanntem Gehalt. Ein anderes Verfahren zum Sb-Nachweis beruht auf der Bildung von Antimoncäsiumjodid. Gibt man 1 Tropfen einer Lsg., die 1 g JK und 3 g $CsCl_2$ in 10 ccm W. enthält, zu 1 Tropfen einer Sb-Lsg., die mindestens 1 mg Sb pro ccm in 25%iger HCl oder H_2SO_4 enthält, und beobachtet nach einigen Minuten unter dem Mikroskop, so beobachtet man gelbe oder granatrote, hexagonale Blättchen von Antimoncäsiumjodid. Man kann so noch $^1/_{10000}$ mg Sb in 10%iger H_2SO_4 nachweisen. In Ggw. von As gelingt noch der Nachweis von $^1/_{1000}$ mg Sb, wenn nicht mehr als 5 mg As im ccm Lsg. vorhanden sind. *Tr.*

O. Petriccioli und Max Reuter. Über die volumetrische Bestimmung des Antimons in salzsaurer Lösung mit Permanganat und die Anwendung dieser Methode auf alle in der Praxis vorkommenden Fälle [1]. — Vff. besprechen zunächst die bekannten gravimetrischen, volumetrischen und elektrolytischen Methoden, die man zur Sb-Bestimmung verwenden kann, und verweilen dann bei der Kesslerschen Methode (Titration mit $KMnO_4$ in HCl-Lsg.), bei welcher sie auf gewisse Vorsichtsmaßregeln aufmerksam machen, durch welche diese Methode ebenso rasch als sicher sich ausführen läßt, d. h. zu einer technischen wird. Vff. verfahren nun in folgender Weise: 0,5 bis 1 g Substanz (gepulvert und gebeutelt) übergießt man im Becherglase erst mit 50 ccm w. W., dann mit 50 ccm reiner konz. HCl und erwärmt im Sandbade auf 70° bis zur völligen Lsg. Alsdann filtriert man, wäscht mit HCl-haltigem, dann mit reinem W. nach, verd. nach Weinsäurezusatz auf $^3/_4$ l, erwärmt auf 60 bis 70° und fällt das Sb als Sulfid. Letzteres wird gesammelt, mit H_2S-haltigem W. nachgewaschen und in 50 ccm konz. HCl unter gelindem Erwärmen gelöst. Nachdem man bis zum Aufhören der H_2S-Entw. erwärmt hat, titriert man mit $KMnO_4$ (5,27 g $KMnO_4$ in 1 l, 1 ccm hiervon entspricht für 1 g Substanz genau 1 Proz. Sb). Den Schluß der Arbeit bildet die Anwendung der genannten Methode auf die Analyse von Antimonerzen, Sb-haltigen Sublimationsprodd. und Schlacken. *Tr.*

Alfred Stock und Walther Doht. Die Reindarstellung des Antimonwasserstoffs [2]. — Nach einer ausführlichen Literaturübersicht über den Antimonwasserstoff, die sich viel mehr mit seinen Eigenschaften, als mit seiner Reindarst. befaßt, zeigen Vff., daß entgegen den Angaben von Olszewski sich reiner *Antimonwasserstoff*, SbH_3, bereiten läßt, wenn man das aus Antimonzink (25 Proz. Sb, 75 Proz. Zn) durch Einw. von HCl in Ggw. von Weinsäure bereitete und mit P_2O_5 getrocknete

[1] Zeitschr. angew. Chem. **14**, 1179—1183. — [2] Ber. **34**, 2339—2344.

Gas in einem U-Rohr mittels flüssiger Luft kondensiert. Hierbei erhält man einen festen, weißen Ring, bzw. auch farblose, kleine Kristalle von reinem SbH_3, der erst schm. und dann verdampft, wenn man mit Kühlen nachläßt. In gut ausgespülten, von Alkali befreiten Gläsern ist das Gas auch im Licht haltbar, während Luft und lufthaltiges W. das Gas unter Sb-Abscheidung zers., desgleichen tritt Zers. ein beim Durchschlagen des elektrischen Funkens, sowie beim Erwärmen. Der Geruch von SbH_3 ist dumpfig und erinnert schwach an H_2S, seine D. beträgt 4,291 bis 4,303. *Tr.*

K. Olszewski. Zur Reindarstellung des Antimonwasserstoffs [1]). — Bezugnehmend auf die Arbeit von Stock und Doht [2]) berichtigt Vf. die in der genannten Mitteilung gemachten Angaben. Vf. sei es bei seinen Versuchen um Bestimmung des Smp. von SbH_3, nicht um Darst. des reinen Gases zu tun gewesen. In seinem früheren Aufsatze [3]) spricht Vf. von einer Zers., die schon bei niedriger Temperatur eintritt, nicht aber von einer Dissoziation. Den festen reinen SbH_3 habe Vf. schon unter den Händen gehabt, und die Methode, welche obige Autoren zur Reindarst. verwenden, sei dieselbe, welche Vf. schon vor 15 Jahren als einzige Methode zur Reindarst. beschrieben habe. *Tr.*

H. L. Wells und F. J. Metzger. Über ein Salz vom vierwertigen Antimon [4]). — Vff. hatten das Salz $Cs_3Cl_9Sb_2$ durch Zufügen von überschüssigem $SbCl_3$ zu einer HCl-Lsg. von unreinem Cäsiumchlorid erhalten. Als sie, um aus dem Filtrate das Cs wiederzugewinnen, $Pb(NO_3)_2$ zufügten und Cl einleiteten, um das sehr unl. Cs_2PbCl_6 zu erhalten, gelangten sie zu hellgrünen, oktaëdrischen Kristallen, in denen das gewünschte hellgelbe Salz aber nicht vorlag. Setterberg hat nun 1882 ein in sehr kleinen, kurzen, schwarzen Prismen kristallisierendes Salz durch Kochen einer Lsg. von $SbCl_3$ in starker HCl mit einer Lsg. von $SbCl_5$ und CsCl erhalten, dem er die Zus. $2CsCl.SbCl_4$ oder $4CsCl.SbCl_3.SbCl_5$ gibt. Vff. haben dieses Salz bereitet, und zwar nicht in Prismen, sondern in Oktaëdern erhalten. Dieses Salz muß der Formel Cs_2SbCl_6 entsprechen und scheint isomorph dem Salze Cs_2PbCl_6 zu sein. Die Farbe des Salzes spricht für ein Doppelsalz von $SbCl_4$. Ein analoges, aber nicht analysenreines Salz Cs_2SbBr_6 haben Vff. ebenfalls bereitet. *Tr.*

R. F. Weinland und Fr. Schlegelmilch. Über Doppelsalze des Antimonpentachlorids [5]). — Ähnlich wie $SnCl_4$ ist auch $SbCl_5$ zur Bildung von Doppelsalzen befähigt. Dieselben bilden sich, wenn man das Metallchlorid zu $SbCl_5$ gibt und dann bis zur Lsg. tropfenweise verd. HCl hinzufügt. Beim Erkalten bzw. Abkühlen kristallisieren dann die Doppelsalze aus. Sie besitzen eine dem Chlor ähnliche Farbe, sind in wenig W. trübe, in viel W. aber klar l. mit saurer Rk., beim längeren Stehen solcher Lsgg. oder beim kurzen Kochen scheidet sich Antimonsäure ab. Beschrieben sind die folgenden *Doppelsalze*: $Sb.Cl_6K.SbCl_5(OH)K$, unregelmäßig, sechsseitige, dicke Blättchen bzw. ungleichseitige Pyramiden, hygroskopisch. *Verb.* $SbCl_6NH_4.SbCl_5(OH)NH_4$, sargdeckelartige,

---

[1]) Ber. **34**, 3592—3593. — [2]) Daselbst, S. 2339; vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Monatsh. Chem. 7, 371; vgl. JB. f. 1886, S. 323. — [4]) Amer. Chem. J. **26**, 268—271. — [5]) Ber. **34**, 2633—2635.

sechsseitige Täfelchen; *Verb.* $SbCl_6 . SbCl_5(OH)Ca + 9H_2O$, lange, an der Luft zerfließliche Prismen; *Verb.* $SbCl_7Mg . SbCl_6(OH)Mg + 17H_2O$, teils lange Prismen, teils Blättchen, hygroskopisch. *Tr.*

A. E. Delacroix. Über die Antimonsäuren [1]). — Ein pulveriges *Antimonsäurehydrat* erhält man nach Vf., wenn man eine Lsg. von $SbCl_3$ [1 kg in 1 l HCl (1,19)] bei 100° mit 250 ccm HNO_3 (1,38) möglichst rasch versetzt und die erkaltete Fl. mit W. behandelt. *Tetraantimonsäure* gewinnt man, wenn man das Hydrat mit W. von 50° behandelt und die nach 4 bis 5 Min. geklärte Fl. rasch erkalten läßt. Dieses Prod. enthält keine Triantimonsäure. *Einw. von Alkalien und Erdalkalien auf Triantimonsäure.* Mit NaOH in Ggw. von Phenolphtaleïn neutralisiert, resultiert das *Na-Salz*, $(Sb_2O_5)_3(Na_2O)_2$. Das analog dargestellte *K-Salz*, $(Sb_2O_5)_2K_2O$, ist durch A. nicht fällbar. *Li-Salz*, $Sb_2O_5Li_2O$, hexagonale Tafeln. Beim Neutralisieren mit $Ba(OH)_2$ in Ggw. von Phenolphtaleïn entsteht in der Kälte das *Ba-Salz* $(Sb_2O_5)_5BaO_4$, in der Wärme $(Sb_2O_5)_{10}BaO_9$. Ersteres bildet sich auch mit überschüssigem Baryumacetat. Wird Triantimonsäure in Ggw. von Luteol mit $Ba(OH)_2$ neutralisiert, so erhält man das Salz $(Sb_2O_5)_3(BaO)_2$. *Tr.*

Martin Rohmer. Jodometrische Bestimmung der Antimonsäure und maßanalytische Bestimmung des Antimons neben Zinn [2]). — Nach Vf. wird Antimonsäure in einem Strom von HCl und SO_2 in kürzester Zeit red., wenn die Lsg. anfangs etwas HBr enthält. Behufs titrimetrischer Bestimmung erhitzt Vf. die HCl-Lsg. unter Zusatz von etwas KBr mit wäss. SO_2, entfernt überschüssige SO_2, versetzt mit Weinsäure, neutralisiert mit $NaHCO_3$ und titriert mit Jod, indem von letzterem ein Überschuß angewandt und dieser mit $Na_2S_2O_3$ zurückgemessen wird. Die Oxydation von Sb_2O_3 zu Sb_2O_5 durch Jod wird durch die Ggw. von Sn verzögert. Enthält die Lsg. jedoch sehr große Mengen Weinsäure (10 bis 20 g), so läßt sich Sb neben Sn scharf und bequem bestimmen. Bei Ausführung der Trennung von Sb und Sn löst man deren Sulfide in HCl und $KClO_3$, kocht Cl weg, kocht dann nach Zusatz von KBr mit wäss. SO_2, entfernt überschüssige SO_2 und titriert das Sb. Bei Gemischen von As, Sb und Sn destilliert man erst As in $HCl + SO_2$ ab und titriert Sb im Destillationsrückstande wie oben. *Tr.*

Vanadium. Niob. Wismut.

H. Procter Smith. Vanadium, seine Extraktion und Anwendung [3]). — Nach einer geschichtlichen Einleitung über Vanadin beschreibt Vf. die Gewinnung des Vanadins und speziell von *Ferrovanadin* aus einem spanischen Vanadinbleierz mit etwa 35 Proz. Pb-Verbb., 12 Proz. V_2O_5, 15 Proz. Fe_2O_3 und 36 Proz. SiO_2. Zunächst war das Erz von Blei zu befreien. Es wurde in geschmolzenes $KHSO_4$ eingetragen, die Schmelze wurde zerkleinert und mit W. ausgelaugt. Dabei hängt man Eisenplatten ein, um etwaiges Vanadat zu Vanadinsalz zu reduzieren. Es scheidet sich $PbSO_4$, SiO_2 und Gangart ab, und es bleibt eine grün oder blau gefärbte Lsg., welche hauptsächlich das Doppelsalz $Na_2VO_2(SO_4)_4$ enthält, auch

[1]) Bull. soc. chim. [3] 25, 288—289. — [2]) Ber. 34, 1565—1568. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 20, 1183—1188.

etwas HVO_2SO_4 und HVO_3. Aus der Lsg. wird durch NaOH ein Hydroxydgemisch von Fe und V ausgefällt. Durch Filtration erhält man einen Kuchen von etwa 18 Proz. V_2O_5, 77 Proz. Fe_2O_3 und etwas SiO_2 und W. 8 Tle. davon werden mit 2 Tln. Holzkohle und 1 Tl. Al in Stücken im elektrischen Lichtbogenofen red., oder nur mit Al nach dem Goldschmidtschen Verfahren. Die Zugabe von Al bei der Reduktion mit Kohle dient dazu, um die Rk. heftig zu machen und das Schmelzgut ordentlich durchzuwühlen. Das Resultat war ein spröder Regulus von körnigem Bruch und der Zus. 16 Proz. V, 70 Proz. Fe, 2 Proz. Si und 12 Proz. Aluminiumcarbid. Das nach dem Goldschmidtschen Verfahren verarbeitete Oxydgemisch enthielt noch 18 Proz. Na-Salze und entsprechend etwas weniger V und Fe. Der gewonnene spröde und leichte Regulus enthielt 15 Proz. V, 58 Proz. Fe, 26 Proz. Al und 1,3 Proz. Si. Die Legierungen sind, ebenso wie Ferronickel und Ferrochrom, für die *Stahl*darst. verwendbar. Nach Versuchen von Arnold erhöht das V die Festigkeit des Stahles sehr und verleiht ihm nach dem Ausglühen eine große Dehnbarkeit. Gehärteter Vanadinstahl ist ganz besonders hart, ausgeglühter sehr weich, Eigenschaften, die für die Herstellung von Panzerplatten von Wert sind. — Vf. beschreibt zum Schluß noch Methoden zur *Analyse* der Vanadinerze und Vanadinlegierungen. Man löst eine etwa 0,05 g V enthaltende Menge Erz in HCl, verd. und fällt mit H_2S; die Fällung wird nach Auflösen in HNO_3 noch einmal wiederholt, die vereinigten Filtrate werden eingedampft und das Prod. mit 2 Tln. Na_2CO_3 und 1 Tl. KNO_3 geschmolzen. Aus dem wäss. Auszug der Schmelze wird nach Zugabe von etwas H_2SO_4 das Stickoxyd durch schwaches Erwärmen vertrieben, dann werden 3 g Na_2SO_3 zugesetzt und gekocht, bis der SO_2-Geruch verschwindet. Die heiße Lsg. wird mit $KMnO_4$ titriert. 102,5 g V entsprechen 16 g O, entsprechend der Formel: $2KMnO_4 + 5V_2O_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5V_2O_5 + 3H_2O$. Zur V-Bestimmung in Legierungen löst man mit HCl, oxydiert mit $KClO_3$, dampft ab, schmilzt und behandelt das Schmelzgut wie oben beschrieben. *H. D.*

Norman Lockyer und F. E. Baxandall. Das Bogenspektrum des Vanadins[1]). — Vf. beschreibt eine große Anzahl von Spektralmessungen, die zum Teil recht abweichende Resultate gegenüber denjenigen von Rowland und Harrison sowie von Hasselberg zeigen. Das Spektrum wurde mittels eines Rowlandschen Gitters aufgenommen. Vanadinchlorid und Vanadinoxyd wurden durch den elektrischen Lichtbogen verflüchtigt; da aber Kohlenelektroden sich mit verflüchtigen und durch ihre vielen Linien das Spektrum undeutlich machen, benutzten Vff. Elektroden aus Silber. *H. D.*

J. Koppel und E. C. Behrendt. Sulfite und Sulfate des vierwertigen Vanadins[2]). — Vff. beabsichtigen ausführliche Untersuchungen über den amphoteren Charakter des V in seinen vierwertigen Verbb. anzustellen. Als Vorversuche stellten sie zunächst Vanadylsulfit und Alkalimischsalze desselben her. *Vanadylsulfit* erhält man, wenn man zu einer Ammoniumvanadatlsg. so viel $Ba(OH)_2$ gibt, daß sich das Meta-

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **68**, 189—210. — [2]) Ber. **34**, 3929—3936.

vanadat des Ba bildet. Wenn man das NH_3 durch Kochen entfernt und SO_2 einleitet, sodann das $BaSO_4$ abfiltriert und das Filtrat unter Einleiten von SO_2 eindampft, so erhält man mikroskopische dunkelblaue Tafeln der Zus. $(VO_2)_3(SO_2)_2\ 4,5\ H_2O$. Wenn man bei der Einw. von SO_2 auf die Vanadate Alkalisulfit, z. B. des K, zusetzt, so erhält man je nach der Menge des Zusatzes verschiedene Salze, entweder blaue Salze der Formel $K_2O\ 2\,SO_2\ 3\,VO_2 + aq$ bzw. grüne von der Formel $K_2O\ 2\,SO_2VO_2 + aq$. Das blaue *Ammoniumvanadylsulfit* erhält man beim Eindampfen einer mit SO_2 gesättigten Lsg. unter Einleiten von SO_2, wenn die Lsg. je 1 Mol Ammoniumvanadat und NH_3 enthält. Es sind blaue rechteckige Tafeln, in kaltem W. l., beim Erhitzen entweicht SO_2. Setzt man größere Mengen von Ammoniumsulfit hinzu, so erhält man beim Eindampfen das grüne Salz mit $2\,H_2O$, das sich in W. unter Zers. löst. Die *Kaliumvanadylsulfite*, von denen das blaue wasserfrei ist, das grüne $5^1/_2\,H_2O$ enthält, sind beständiger und lassen sich ebenso wie die NH_4-Salze gewinnen. Die Na-Salze enthalten 4 bzw. 5 W. Sie lassen sich schwerer darstellen, weil Wärme sie sofort zers. Bei den blauen Salzen scheint das V sich im Anion zu befinden, denn bei Überführungsversuchen wanderte es zur Anode. Die Verbb. des vierwertigen V mit H_2SO_4 sind sehr hygroskopisch und bilden leicht übersättigte Lsgg. Die H_2SO_4-haltigen Alkalivanadatlsgg. werden durch SO_2 red., mit Alkalisulfat versetzt und zu Sirupsdicke eingedampft. Es entsteht ein hellblaues, kristallinisches Pulver der Zus. $2\,VOSO_4K_2SO_4\,x\,H_2O$. Auch das Salz $VOSO_4(NH_4)_2SO_4\ 3,5\,H_2O$ wurde gewonnen. Die diesen Salzen zugrunde liegende Säure ist bereits von Gerland[1]) beschrieben worden. *H. D.*

P. Melikoff und P. Kasamezky. Fluorvanadinverbindungen[2]). — Vff. untersuchten das Verhalten des *Kaliumvanadindioxyfluorids* gegen H_2O_2, um zu entscheiden, ob es eine Doppelverb. von KF und VO_2F ist oder ein Kaliumsalz der Fluorvanadinsäure, d. h., ob es $VO_2F\ 2\,KF$ oder $K_2O_2VF_3$ zu schreiben ist. Das Verhältnis F : K soll im ersteren Falle ungeändert bleiben, im zweiten Falle sollen *Kaliumpervanadinat* oder andere F-Verbb. entstehen, in denen das K überwiegt, indem F durch OH ersetzt wird. Die Einw. von H_2O_2 ergab eine kristallinische Masse von der Farbe des $K_2Cr_2O_7$, deren Analyse das Verhältnis V : O (aktiv) : F : K wie 3 : 4 : 4 : 4 ergab. Setzt man das H_2O_2 nach und nach zu, so ändert sich das Verhältnis K : F. Vff. meinen, daß die drei F an das V gebunden sind, und daß der Ersatz des F durch H_2O_2-Reste unter anderem auch zu Pervanadat führt. Das *Ammoniumvanadindioxyfluorid* von der Zus.: $VOF_2\ 3\,NH_4F$ soll die merkwürdige Struktur $(NH_4O)_2VF_2(F_2NH_4)$ haben. Zusatz von H_2O_2 hat auf das NH_4-Salz ähnliche Wirkung wie auf das K-Salz; das Verhältnis F : NH_3 ändert sich von 4 : 4 zu 1 : 4 (?). Schließlich erhält man rhombische Tafeln der Zus.: $(NH_4)_5V_4FO_{21}\ 3\,H_2O$; sie zers. sich mit W. unter O_2-Entw., oxydieren KJ-Lsgg. zu freiem Jod, geben mit verd. H_2SO_4 H_2O_2, mit konz. O_3. Aus ihren Versuchen glauben Vff. schließen zu können, daß obige Frage zugunsten der zweiten Annahme entschieden sei. *H. D.*

---

[1]) Ber. 10, 2101 und 11, 98; JB. f. 1877, S. 290; f. 1878, S. 295. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 28, 242—254.

A. G. Levy. Analyse von Samarskit[1]. — Das Mineral enthielt Si, Nb, Ta, Al, Ca, Mg, U, Fe (nur als Oxyd), Cer- und Yttererden. Ti fehlte, wahrscheinlich auch Samarium, während Didym wahrscheinlich zugegen war. 1 g des fein gepulverten Erzes wurde mit 6 g $KHSO_4$ im Pt-Tiegel geschmolzen, die erkaltete Schmelze mit w. W. extrahiert. Der Rückstand enthält neben Si auch sämtliches Nb und Ta, er wurde gewaschen und geglüht. Da er nicht ganz frei von Fe und U ist, so wird er nochmals mit $KHSO_4$ aufgeschlossen; es bleibt dann ein rein weißer Rückstand, während er vorher durch das Fe und U gelb gefärbt war. Man entfernt das SiO_2 in bekannter Weise mit $HF + H_2SO_4$, glüht den Rückstand, löst ihn in HF und schüttelt die Lsg. mit KHF_2. Aus der wäss. Lsg., die durch Eindampfen auf dem Wasserbade von HF befreit wird, lassen sich Nb und Ta als Oxyde leicht bestimmen. Das Filtrat wird mit NH_3 gefällt (Abschluß von CO_2!), das überschüssige NH_3 abgedampft, filtriert und im Filtrat Mg und Ca bestimmt. Der Niederschlag enthält außer Al, das nach Auflösung in HCl mittels NaOH entfernt wird, die seltenen Erden, U und Fe. Erstere werden als Oxalate gefällt, geglüht und als Oxyde gewogen, Fe und U durch $(NH_4)_2S$ und $(NH_4)_2CO_3$ getrennt. Das Uran bestimmt man am besten als Oxyd, mit NH_3 gefällt und in U_3O_8 übergeführt; eine Kontrollwägung als UO_2 ist vorteilhaft. Die seltenen Erden trennt man noch in Cer- und Yttererden, indem man den Oxalatniederschlag mit HNO_3 löst, mit HCl und KJ behandelt, nach Entfernung etwaigen Rückstandes eindampft, mit wenig W. aufnimmt und die Cererden als Sulfate ausfällt. Der Niederschlag bildet sich nur langsam. Er wird nach einigen Tagen abfiltriert und mit K_2SO_4-Lsg. ausgewaschen. Die Yttererden werden mit NH_3 aus dem Filtrat ausgefällt, doch gelingt die Fällung nicht sofort quantitativ, weshalb die Fällung mehrere Male zu wiederholen ist. Den Sulfatniederschlag (es sind Doppelsalze) löst man in HCl-Lsg., fällt mit NH_3 und wägt die Cererden als Oxyde. Die Analyse ergab: 2,86 SiO_2, 10,68 Fe_2O_3, 3,07 Al_2O_3, 3,34 CaO, 0,1 MgO, 1,65 Cererden, 14,32 Yttererden, 12,13 UO_3, 31,52 Nb_2O_5, 16,63 Ta_2O_5, 3,3 Verlust. *H. D.*

Henri Moissan. Neue Methode zur Aufschließung von Niobit. Darstellung und Eigenschaften von geschmolzenem Niobium[2]. — Fein gepulverter Niobit wird mit Zuckerkohle gemischt und einige Minuten mit 50000 Watt erwärmt. Die Verunreinigungen, Mn und das meiste Fe und Si verflüchtigen sich. Die Schmelze wird in HF-Lsg. unter Zusatz von etwas HNO_3 gelöst. Saures KF scheidet daraus einen Niederschlag von Kaliumfluotantalat und Fluooxyniobat aus, die nach der Methode von Marignac getrennt werden. Durch Umkristallisieren gewinnt man aus dem Kaliumfluooxyniobat die reine *Niobsäure*. Von derselben werden 82 Tle. mit 18 Tln. Zuckerkohle mit 30000 Watt 3 Min. erhitzt. Diese Mischung ist entsprechend der Rk. $Nb_2O_5 + 5C = 2Nb + 5CO$ gewählt. Der Metallregulus ist sehr hart, ritzt Quarz und schm. erst oberhalb 1800°. Der Regulus enthielt 2 bis 3 Proz. chemisch gebundenen C, aber keinen freien Graphit. HCl und HNO_3 wirken auf das Metall nicht ein, H_2O auch nicht bei Rotglut. Im O_2-Strom verbrennt es leicht. Im allgemeinen ähnelt das Nb mehr dem B und dem Si als den Metallen. *H. D.*

---

[1]) Analyst **26**, 64—68. — [2]) Compt. rend. **133**, 20—25.

E. van Everdingen. Das Hallphänomen, der Widerstand und seine Vermehrung in kristallisiertem Wismut[1]). — Hallkoëffizient und magnetische Widerstandsänderung hängen sehr von der Orientierung des Kristalls ab. Besonders deutlich war das an einer von Perrot aus einem Kristall ausgeschnittenen Säule zu bemerken. Wenn die Längsachsen der Säulen senkrecht zur Kristallachse liegen, erhält man eine große Verschiedenheit des Hallphänomens, je nachdem das Magnetfeld senkrecht oder parallel zu der Achse gerichtet ist. Der Winkel zwischen Kristallachse und Magnetfeld ist maßgebend für den Hallkoëffizienten. Ferner macht Vf. Widerstandsmessungen in und außerhalb des Magnetfeldes, und erörtert die Abhängigkeit der Größe desselben von der Lage des Magnetfeldes zur Kristallachse. *H. D.*

Louis Lownds. Über das thermoelektrische und thermomagnetische Verhalten des kristallinischen Wismuts[2]). — Vf. beobachtete den Longitudinal- und Transversaleffekt von kristallinischem Bi zwischen — 80 und + 53°, sowie bei Feldstärken zwischen 1225 und 6100 cm.g.sec.-Einheiten und verglich sie mit denjenigen des Elektrolytwismuts. Kraftlinien und Wärmestrom wurden sowohl parallel wie auch senkrecht zu der Hauptachse der Wismutkristalle erzeugt. Die Ergebnisse haben ausschließlich physikalisches Interesse. Ähnliche Messungen wurden über das thermoelektrische Verhalten zwischen — 170 und + 100° gemacht. *H. D.*

K. Wimmenauer. Zur quantitativen Bestimmung des Wismuts durch Elektrolyse[3]). — Vf. prüfte die bisher empfohlenen Methoden der elektroanalytischen Bi-Bestimmung nach und fand bei allen mehr oder weniger große Übelstände. Entweder macht die Herstellung der Lsg. Schwierigkeiten, wie bei den mit schwefelsauren Lsgg. arbeitenden Methoden von Thomas, Smith und Kerr, oder es scheidet sich Superoxyd an der Anode ab, oder die Analyse dauert zu lange, wie bei der Methode von Classen; schließlich konnte auch Vf. bei allen diesen Methoden kein gutes Metall bekommen, sondern es war entweder schwammig, oder die Kristalle fielen leicht ab. Vf. benutzte eine Anode, die zugleich als Rührer diente, und erhielt in etwa 4 Stdn. vorzügliche Niederschläge bis zu 0,4 g Bi aus einer Lsg. von 0,1 g Bi_2O_3 auf 1 bis 0,5 ccm HNO_3; Temperatur 50°, Stromstärke mindestens 0,05 Amp., Fehler etwa 0,1 bis 0,2 Proz. Eine zweite Methode beruht auf der Benutzung eines Lösungsmittels aus 2 Tln. W. und 1 Tl. Glycerin, worin sich das $Bi(NO_3)_3$ leicht löst. Stromstärke 0,1, später 0,5 Amp., Fehler etwa 0,2 Proz. Bewegte Anoden sind auch für andere Analysen empfehlenswert. Bei der Bi-Analyse wird dadurch die Superoxydabscheidung vermieden, da die Anode fortwährend mit frischer, das Superoxyd leicht lösender Säure in Berührung kommt. *H. D.*

S. Tanatar. Wismutsuboxyd[4]). — Wenn man basisches Wismutoxalat, $Bi_2O_2(C_2O_4)_2$ (erhalten durch Digerieren von Bi_2O_3 mit heißer Oxalsäurelsg., Eindampfen, Absaugen und Trocknen bei 140°), in einem

---

[1]) Arch. ph. nat. 11, 432—438; Versl. K. Ak. van Wet. 1900/01, S. 277—281, 448—462; Comm. Phys. Lab. Leiden 61, 23 S. — [2]) Ann. Phys. [4] 6, 146—162. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 27, 1—21. — [4]) Daselbst, S. 437—441.

Verbrennungsrohr erwärmt, so zers. es sich zu Suboxyd, BiO, welches unzers. bleibt, wenn man es in einem CO_2-Strom erkalten läßt. Es ist schwarz, an der Luft beständig, aber nur, wenn es trocken ist, da es sich mit W. zers. D.[19] 7,2; wäre es ein Gemisch von Oxyd und Metall, so müßte D. 8,65 sein. Auch hat es eine ganz andere Wärmetönung als Bi_2O_3; bei Auflösung in 2n-HCl gibt BiO 7,960 Cal., $^1/_2 Bi_2O_3$ dagegen 17,815 Cal. Erhitzt man es im CO_2-Strom bis zum Schmelzen, so gibt es ein einheitliches Pulver von D. 8,55 und mit der Wärmetönung des Oxyds. Durch Erhitzen des Oxalats $BiO_2(C_2O_4)_2$ erhält man ein Pulver von der Zus. Bi_2O, doch scheint dies ein Gemisch von Suboxyd und Metall zu sein. *H. D.*

Paul Thibault. Wismutoxydhydrat [1]). — Etwas ausführlichere Veröffentlichung einer schon früher veröffentlichten Arbeit [2]). *H. D.*

G. Bodman. Über die Isomorphie zwischen den Salzen des Wismuts und der seltenen Erden [3]). — Vf. nimmt die Definition von Retgers über Isomorphie auf, wonach nur dann zwei Salze isomorph sind, wenn die physikalischen Eigenschaften der Mischkristalle in einfacher, stetiger Beziehung zu denjenigen der Komponenten stehen. So z. B. müssen die DD. der Mischkristalle eine lineare Funktion der Zus. nach Gew.-Prozz. sein. Die Elemente Sc, Y und La haben im periodischen System gegenüber Wismut eine ähnliche Stellung wie die Erdalkalimetalle gegenüber Pb, weshalb Vf. vermutet, daß Bi mit den seltenen Erden isomorph sei. Er untersuchte daraufhin die seltenen Erden *Didym, Lanthan* und *Yttrium*. Zu dem Zweck bestimmte er die DD. folgender Salze: $Di(NO_3)_3\,5H_2O$ (D. 2,284), $Bi(NO_3)_3\,6H_2O$ (D. 2,762), $Bi_2(SO_4)_3\,8H_2O$ (D. 3,538); ferner diejenigen der folgenden Mischkristalle von verschiedenem Mischungsverhältnis: Nitrate von Bi + Di, Bi + La, Sulfate von Bi + Di, La + Bi, Y + Bi. Vf. kommt aus seinen Tabellen zu dem Resultat, daß das Nitrat und Sulfat von Bi mit denjenigen von Di und Y, wahrscheinlich auch von La isomorph sind. *H. D.*

L. Vanino und O. Hauser. Verbindungen von Wismutchlorid mit organischen Basen [4]). — $BiCl_3$ löst sich leicht in Aceton, und diese Lsg. eignet sich sehr gut zur Fällung verschiedener organischer Wismutverbb. Anilin, Dimethylanilin, Diäthylanilin, Toluidine fällen keine einheitlichen Prodd., wohl aber die Reagenzien Chinolin, Pyridin, Naphtylamin, Diphenylamin, Morphin, Cocaïn und Formaldehydanilin. Folgende Verbb. wurden gewonnen: *Wismutchloridchinolin*, $BiCl_3C_9H_7N$, weiße Kristalle, von W. langsam zers., zerfällt beim Erhitzen in die Komponenten, also nicht destillierbar, ll. in HCl-Lsg.; die Lsg. ergibt beim Eindampfen $BiCl_3(C_9H_7NHCl)_2$. Mit heißer KJ-Lsg. gemischt, gibt die Chlorverb. Wismutjodidchinolin, $BiJ_3C_9H_7N$, als roten Niederschlag, der von W. zers. wird, wobei sich Wismutmetahydrat bildet. *2,3-Wismutchloridpyridin* [5]), $(BiCl_3)_2(C_5H_5N)_3$, wird von Alkalien zers., spaltet sich beim Erhitzen in die Komponenten, ist gegen W. beständig; weißes Pulver. Mit KJ-Lsg. entsteht daraus das *Wismutjodidpyridin*, $BiJ_3C_5H_5N$, rote Kristalle, in A. und KJ-Lsg. mit tiefroter Farbe l., in verd. HCl mit

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 25, 155—157. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 12, 559; JB. f. 1900, S. 267. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 27, 254—280. — [4]) Ber. 34, 416—420. — [5]) Ber. 33, 2271; JB. f. 1900, S. 268.

gelber Farbe; HCl-Dämpfe färben es unter Abscheidung von BiJ_3 schwarz. Wenn man obige Verbb. in verd. HCl löst und abdampft, so kristallisiert das *2, 3 - Wismutchloridpyridinchlorhydrat*, $(BiCl_3)_2(C_5H_5N)_3HCl$, als Nadeln aus. W. zers. es unter Bildung von $BiOCl_3$; verd. HCl löst es sehr leicht, beim Stehen aber fällt ein weißer kristallinischer Niederschlag aus, wahrscheinlich 1, 2-Wismutchloridpyridinchlorhydrat. *3, 2-Wismutchlorid-α-naphtylamin*, $(BiCl_3)_3(C_{10}H_7NH_2)_2$, weiße Kristalle, in Aceton und verd. HCl schwer l., ll. in konz. HCl; W. zers. es. *1, 2-Wismutjodid-α-naphtylamin*, $BiJ_3(C_{10}H_7NH_2)_2$, erhält man, wenn man die vorige Verb. in sd. KJ-Lsg. einträgt; es sind rote Nadelbündel, die von W., A. und KJ-Lsg. zers. werden. Zufügung von Anhydroformaldehydanilin zu der Acetonlsg. von $BiCl_3$ gibt eine fleischrote Verb., Zufügung von Cocaïn weiße Kristalle, $(BiCl_3)_5(C_{17}H_{21}O_4N)_2$. *H. D.*

Hugo Schiff. Anilin- und Chinolinderivate von Metallchloriden [1]). — Vf. ließ Anilin und Chinolin auf kristallisiertes $BiCl_3$ in der Wärme einwirken. Es entsteht *1, 3-Wismutchloridanilin*, $BiCl_3\,3\,C_6H_7N$, eine kristallinische weiße Masse, welche mit verd. HCl das Doppelsalz $BiCl_3(C_6H_7N)_3HCl\,3\,H_2O$ bildet; dünne, stark doppelbrechende Nadeln, die sich bei 100° in das von Vanino und Hauser beschriebene Salz umwandeln (vgl. voriges Referat). Mit den Antimonhaloiden bildet Anilin in wasserfreiem Bzl. sternförmige Nadeln von *1, 3-Antimontrichloridanilin*, $SbCl_3\,3\,C_6H_7N$, mit dem Smp. 80°. Bei über 100° erhält man aus dem Jodid gelbe Nadeln von *1, 3-Antimontrijodidanilin*, $SbJ_3\,3\,C_6H_7N$. Aus HCl-haltigem A. erhält man das Doppelsalz $SbCl_3(C_6H_7N)_3HCl\,3\,H_2O$. Ferner gewann Vf. aus verd. HCl rhombische Prismen von *1, 3-Wismutchloridchinolinchlorhydrat*, $BiCl_3(C_9H_7N)_3HCl$. *H. D.*

H. Pelabon. Einwirkung von Wasserstoff auf Wismutsulfid [2]). — Vf. suchte das Gleichgewicht zwischen H_2, BiS, H_2S, Bi und S zu bestimmen. Bei 610° stellt es sich in 20 Min. ein, bei 400° sehr viel langsamer, erst nach vier Tagen. Vf. suchte es auf verschiedenen Wegen zu erreichen, durch Einw. von H_2 auf BiS und auf ein Gemenge von Bi und S, sowie von H_2S auf Bi. Die Menge des H_2S nimmt von Null ab regelmäßig und gleichzeitig mit der Menge des BiS zu. Das Verhältnis des entstehenden H_2S zur Gesamtmasse der Reagenzien nähert sich zeitlich dem Werte 0,893, wenn sich der aus BiS und Bi bestehende Bodensatz mehr und mehr in reines BiS umwandelt. *H. D.*

F. B. Allan. Die basischen Wismutnitrate [3]). — In der Literatur ist eine große Anzahl von basischen Wismutnitraten beschrieben und bestritten worden. Es ist aber wahrscheinlich, daß viele davon nicht als wahre Verbb. anzusprechen sind. Vf. ist mit Recht der Ansicht, daß nur die Phasenregel über die vorliegenden Verhältnisse Aufschluß geben kann. Vf. gibt einen kurzen Abriß der Phasenregel, speziell auf diesen Fall, $Bi(NO_3)_3 + N_2O_5 + H_2O$, zugeschnitten. Er schüttelte $Bi(NO_3)_3$ oder ein basisches Nitrat von bekannter Zus. mit HNO_3-Lsg. bzw. W. bei den konstanten Temperaturen 21, 50 und 75° bis zum Eintritt des Gleichgewichts, d. h. Konstanz der HNO_3-Konz., bestimmte das in der Lsg. befindliche Bi und berechnete daraus die Zus. des Niederschlages.

---

[1]) Ber. 34, 804—805. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 25, 149—153; Compt. rend. 132, 78—80. — [3]) Amer. Chem. J. 25, 307—315.

Zunächst ergab sich, daß das Gleichgewicht sich sehr langsam einstellt und die Rk. zwischen HNO_3-Lsg. und stark basischen Nitraten überhaupt erst nach einiger Zeit zu beginnen scheint. Dies im Verein mit der Möglichkeit eines monovarianten Systems bei bestimmten Konzz. der Lsg. ist wohl die Ursache, daß man so viele Nitrate fand. W. wirkt auf kristallinisches $BiONO_3$ nur sehr langsam ein: da sich dieses Salz bildet, wenn man Bi in reiner HNO_3 löst und mit W. bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, so erhält man es, wenn man schnell genug filtriert. In folgender Tabelle sind die HNO_3-Konzz. genannt, mit denen sich die einzelnen basischen Nitrate ins Gleichgewicht setzen:

21°	HNO_3 =	0,03—0,32 n	0,425—0,72 n
	Salz =	$Bi_{12}O_{13}(NO_3)_{10}\,9\,H_2O$	$BiONO_3$
50°	HNO_3 =	0,057—0,285 n	0,285—0,466 n
	Salz =	$Bi_4O_5(NO_3)_2H_2O$	$Bi_{12}O_{13}(NO_3)_{10}\,9\,H_2O$
75°		0,109—0,314 n	
		$Bi_4O_5(NO_3)_2H_2O$	

Bei 50° gibt es jedenfalls keine basischen Nitrate, die nicht zwischen den in der Tabelle genannten Grenzfällen lägen. ***H. D.***

L. Vanino und O. Hauser. Über die Einwirkung von Mannit auf Wismutnitrat [1]. — I. Über die Löslichkeit von $Bi(NO_3)_3$ in wäss. Mannitlsgg. und über die Eigenschaften derartiger Lsgg. Zerreibt man Mannit mit kristallinischem $Bi(NO_3)_3$, so erhält man eine klebrige Masse, die sich in W. klar löst, auch beim Verdünnen nicht durch Hydrolyse trübe wird. Am beständigsten sind Lsgg., in denen gleiche Mol.-Mengen beider Stoffe enthalten sind. Lsgg. von 2 Moll. $Bi(NO_3)\,5\,H_2O$ auf 1 Mol. $C_6H_{14}O_6$ werden dunkelfarbig und entwickeln N_2 und nitrose Gase. Beim Eindampfen scheidet sich ein weißes Pulver ab unter vollständiger Zers. des Gelösten. Zusatz von Mineralsäuren erzeugt eine Ausfällung von basischen Salzen; durch Zn, Sn und Fe wird aus den Lsgg. metallisches Bi gefällt, während Cu sich in der Lsg. ohne Ausfällung von Bi, aber unter Gasentw. löst. Sind die Lsgg. frisch hergestellt, so erzeugt Alkalizusatz eine Abscheidung von Wismutmetahydrat, Zusatz von A. eine solche von Mannit. Haben sich die Lsgg. aber durch Stehen verfärbt, so fällt Alkali einen weißen, im Alkaliüberschuß l. Körper aus, A. einen Bi, Mannit und NO_3 enthaltenden Niederschlag. — II. Die salpetersäurefreien Verbb. von Mannit mit Bi. Steht obige Lsg. lange, so fällt A. aus ihr einen NO_3-freien Niederschlag der Formel $Bi_2O_3(C_6H_{14}O_6)_2$, gelbweißes, in KOH und NaOH l., in NH_3 und $Ba(OH)_2$ unl. Pulver, das beim Erwärmen eine innere Reduktion zu Bi erleidet. Hat man bei der Herstellung der Lsg. Mannit im Überschuß genommen, z. B. 2 Mol auf 1 Mol $Bi(NO_3)_3$, so erhält man nach längerem Stehen durch A. einen Niederschlag von *Wismutoxydmannithydrat* der Zus. $Bi_2O_3(C_6H_{14}O_6)_4\,3\,H_2O$, kristallinisch, in W. klar l. Nach längerem Stehen zers. sich die Lsg., auch durch Zusatz von Säuren. Bei der Elektrolyse der Lsg. fällt kathodisch ein Gemisch von Bi und Metahydrat, doch ist die Leitfähigkeit sehr klein. Durch Erwärmen auf 130° kann man das W. austreiben, und man erhält das wasserfreie Wismutoxydmannit, ein gelbes Pulver, unl. in W., l. in KOH und NaOH. — III. Über die Wismutnitratmannitlsgg. als Ausgangsmaterial zur Darst. von Bi-Salzen. Man erhält aus den obigen Lsgg. die organischen Wismutsalze durch Zusatz der entsprechenden Säuren,

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **28**, 210—218.

z. B. *Wismutoxalat*, *Wismutcitrat*, *Wismutsubgallat*, *Wismutsalicylat*, *camphersaures Wismut*. Natriumborat erzeugt einen weißen, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$ und KJ die bekannten Niederschläge. *H. D.*

L. Vanino und O. Hauser. Über Doppelsalze des Wismutrhodanids mit Rhodankalium [1]). — I. *1,3-Wismutrhodanidrhodankalium*, $Bi(SCN)_3$ 3 KCNS. Die im vorigen Referat beschriebene Wismutnitratmannitlsg. wird mit KSCN versetzt, A. zugefügt und stehen gelassen. Es scheidet sich Mannit und KNO_3 ab, die abfiltriert werden. Die aus dem Filtrat gewonnenen Kristalle sind ziegelrot, ll. in A., werden durch W. zu einem gelblichen amorphen Pulver zers. II. *1,9-Wismutrhodanidrhodankalium*, $Bi(SCN)_3$ 9 KSCN. Die dunkelroten, grün schillernden, hygroskopischen Kristalle erhält man ebenso wie das 1,3-Salz, nur muß man viel KSCN zusetzen. Die Verb. ist sehr zum Zerfall geneigt, gibt zuweilen rote, schmierige Massen, zuweilen gelbe amorphe Prodd. Vf. versuchte auch die analogen NH_4-Verbb. darzustellen, erhielt sie aber nicht rein. *H. D.*

Kohlenstoff.

Th. und Ad. Frederking in Leipzig-Lindenau. Verfahren zur Gewinnung von fester Kohle aus den bei der trockenen Destillation von Holz, Briketts, Abfällen und dergleichen entstehenden Rückständen. [D. R.-P. Nr. 119 656] [2]). — Die in der Retorte verbleibenden *Kohlenteile* werden durch Einführung von Preßluft in die Retorte unter Kühlung zusammengepreßt. *Gthr.*

Clemens Dörr in Köln und Andreas Oidtmann in Düsseldorf. Verfahren zur Verwertung kohlenstoffhaltiger Abfallmassen der Kohlenzechen. [D. R.-P. Nr. 118 446] [3]). — Das Verfahren bezweckt die möglichst vollständige Aufschließung aller in den *Abfallmassen von Kohlenzechen* enthaltenen brennbaren Stoffe, wie des *Bitumens* und der mechanisch gebundenen *Kohle*, dadurch, daß die ganze Masse unter Ausscheidung der nicht C-haltigen Beimengungen, wie Sandsteinen u. dgl., auf eine möglichst geringe Korngröße gebracht wird. Die Masse wird mit Kohlenschlamm, Kohlenstaub u. dgl. vermengt und in loser Form oder brikettiert als Brennmaterial verwendet. *Gthr.*

Comte Albert Dillon de Micheroux in Namur. Bindemittel zur Herstellung von Stein- oder Braunkohlenbriketts. [D. R.-P. Nr. 120 350] [4]). — Das *Bindemittel* wird hergestellt aus *Steinkohlenteer*, der bei 200° mit Harz und mit gepulvertem Kalk versetzt wird. *Gthr.*

Bruno Dumont du Voitel in Memel. Verfahren zum Brikettieren von Steinkohlenstaub mittels Stärkekleisters. [D. R.-P. Nr. 122 342] [5]). — Mit dünnem Stärkekleister kurze Zeit gekochter *Steinkohlenstaub* wird ohne Anwendung einer starken Pressung in Formen gestrichen und bei niedriger Temperatur langsam getrocknet. *Gthr.*

Fritz Linde in Dortmund. Verfahren zur Herstellung von Koksbriketts. [D. R.-P. Nr. 120 154] [6]). — Koksklein wird mit einer konz. Lsg. harzsaurer Salze, z. B. harzsauren Ammoniums, dem harzsaures

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 28, 219—222. — [2]) Patentbl. 22, 674. — [3]) Daselbst, S. 411. — [4]) Daselbst, S. 747. — [5]) Daselbst, S. 1092. — [6]) Daselbst, S. 674.

Mangan zugesetzt ist, in W. zu einem Brei angerührt, geformt und getrocknet. *Gthr.*

Brodie Cochrane in Lanchester, England. Verfahren zur Nutzbarmachung von Koksklein. [D. R.-P. Nr. 122747][1]). — *Koksklein* oder *Koksgrieß* wird mit gut backender *Steinkohle* vermengt und das Gemenge verkokt. Das Koksklein wird vor dem Vermischen mit der gemahlenen Kohle gewaschen und erforderlichenfalls gleichfalls gemahlen. *Gthr.*

Richard Thalwitzer in Halle a. S. Verfahren zur Erzeugung von Ruß durch Verbrennen eines Gemisches von geringwertigen Gasen mit Benzoldampf. [D. R.-P. Nr. 119830][2]). — Das durch D. R.-P. Nr. 109826[3]) geschützte Verfahren zur Erzeugung von *Gasruß* ist dahin abgeändert, das zur Speisung der zur Rußerzeugung dienenden Brenner ein Gasgemisch verwendet wird, das an Stelle der geringwertigen brennbaren Gase nicht brennbare Gase jeder Art oder atmosphärische Luft neben den verdampften Kohlenwasserstoffen enthält. *Gthr.*

Julius Zellner. Die Entwickelung der Kunstkohlenfabrikation[4]). — Die Abhandlung enthält eine Darstellung der Entstehung und des gegenwärtigen Standes der Fabrikation der Kohlen für galvanische Elemente, elektrische Beleuchtung, für die Elektrolyse der Chloralkalien, für die Darst. des Calciumcarbids, des Aluminiums und anderer Erzeugnisse der elektrochemischen Industrie. *Lg.*

Johann Singenhöl in Göggingen b. Augsburg. Verfahren zur Herstellung von Kohlenelektroden für galvanische Primär- und Sekundärelemente. [D. R.-P. Nr. 122269][5]). — Die geformte, verkokte *Steinkohle* wird mit Säure behandelt, feucht in NH_4Cl-Pulver gewälzt und über schwachem Feuer getrocknet. Durch diese Behandlung werden die Poren der Kohle geschlossen und das Eindringen von Luft, Feuchtigkeit und Staub verhindert. Außerdem gestaltet sich nach dem Einsetzen solcher Kohlen in den Elektrolyten die Stromentw. von Anfang an gleichmäßiger als bei anderen Verfahren. *Gthr.*

Firma Hugo Bremer in Neheim a. Ruhr. Verfahren zur Herstellung von Elektroden für Bogenlampen. [D. R.-P. Nr. 118464][6]). — Licht von angenehmer, schwach gelblicher Farbe wird erhalten, wenn den *Bogenlichtkohlen* mindestens 5 Proz. F- oder Br-Salze neben Ca-, Mg- und anderen Metallsalzen zugesetzt werden. Zur Beruhigung des Lichtbogens können außerdem noch B-, K- oder Na-Salze beigemischt werden. Ein glasartiger Überzug aus Wasserglas od. dgl. auf den Kohlen bewirkt ein leichteres Abfallen der sich bildenden Schlacke. *Gthr.*

Hugo Bremer in Neheim a. d. Ruhr. Verfahren zur Herstellung von Bogenlampenelektroden. [D. R.-P. Nr. 118867][7]). — Die bei *Bogenlampenkohlen* mit hohem Metallsalzgehalt auftretenden lästigen Schlacken sollen dadurch zum Schmelzen und Abfallen gebracht werden, daß die Elektroden mit ein oder mehr Proz. eines Flußmittels, wie Silikate, $NaCl$, Na_2CO_3, K_2CO_3, Quarz, Weinstein usw., versetzt werden. *Gthr.*

---

[1]) Patentbl. **22**, 1168. — [2]) Daselbst, S. 716. — [3]) Daselbst **21**, 580; JB. f. 1900, S. 273. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. **7**, 517—523. — [5]) Patentbl. **22**, 1144. — [6]) Daselbst, S. 517. — [7]) Daselbst, S. 517.

Jürgensen und Bauschlicher. Über feste Holzkohle aus Sägeabfällen nach Patent v. Heidenstamm[1]). — Vff. hatten Gelegenheit, das dem schwedischen Ingenieur v. Heidenstamm in allen Kulturstaaten patentierte Verfahren, aus den in den Sägewerken und Wäldern sich ansammelnden Holzabfällen eine feste Holzkohle ohne Bindemittel herzustellen und dabei alle Dest.-Prodd. rationell nutzbar zu machen, im Betriebe kennen zu lernen. Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß die Holzabfälle in Spanform gebracht, entwässert und in die Form von Briketts übergeführt werden; diese werden dann in einem geeigneten App. verkohlt, wobei die Dest.-Prodd. gesondert aufgefangen werden. Dabei befindet sich nur die Brikettmasse unter Druck, während die Dämpfe frei entweichen und in die Kühlvorrichtungen abgesaugt werden. Von dem im Holzteer enthaltenen Pech entweicht nur eine geringe Menge mit den leichter flüchtigen Teerölen, der Hauptanteil bleibt in den Briketts zurück und verbindet deren Teile zu einer festen Masse. Die flüchtigen Teile werden auf Essigsäure und Aceton verarbeitet; der gewonnene Teer ist der schwedischen und finnländischen Handelsware gleichwertig. Der Heizwert der entstandenen Holzkohle wurde zu 7800 cal. ermittelt. *Lg.*

E. Siermann. Zur Destillation der Holzabfälle[2]). — Im Anschluß an die Abhandlung von Jürgensen und Bauschlicher (vgl. voriges Referat) beschreibt Vf. eine Verkohlungsretorte für Holzabfälle nach Schneider (D. R.-P. Nr. 107224), bei der vermöge ihrer eigenartigen Konstruktion das Anbacken und Verkohlen harziger Bestandteile vermieden wird. Ferner wird eine Kostenaufstellung über die Rentabilität einer im Betrieb gewesenen Verkohlungsanlage mitgeteilt. *Lg.*

Franz Pampe in Halle a. S. Verfahren zur Steigerung der Wirksamkeit von Holz- und Knochenkohle, welche für die Filtration, insbesondere von alkoholischen Flüssigkeiten bestimmt sind. [D. R.-P. Nr. 117004][3]). — Die mit Luft in Berührung gewesene *Kohle* wird der Wirkung eines Vakuums von 60 bis 70 cm unterworfen. Hierbei werden der N und andere für die Filtration schädliche Gase entfernt, während der auf der Oberfläche innerhalb der Poren der Kohle kondensierte und den Filtrationsprozeß günstig beeinflussende O zum größten Teil zurückgehalten wird. *Gthr.*

Aktiengesellschaft für Trebertrocknung in Kassel. Verfahren zur Verbesserung von Filtermaterial beliebiger Herkunft. [D. R.-P. Nr. 119860][4]). — In die unter Luftabschluß geglühten *Filtermaterialien* werden in der Glühhitze schwere *Kohlenwasserstoffe* eingeleitet, wodurch ein äußerst feiner Niederschlag von festem *C* in den Poren und Durchlässen bzw. auf deren Wandungen erzeugt wird. Nach dem Zusatzpatent Nr. 119861[5]) wird das Filtermaterial danach mit kohlenwasserstoffhaltigen Fll., wie Petroleum, Teer und dgl., getränkt und nochmals geglüht. *Gthr.*

Adolf Schenk in Bergedorf bei Hamburg. Verfahren zur Herstellung graphitierter Kohle. [D. R.-P. Nr. 116822][6]). — Der zu behandelnde vorgebrannte *Kohlekörper* wird in eine Hülle von zerkleinerter

---

[1]) Chemikerzeit. 25, 635—636. — [2]) Daselbst, S. 1158. — [3]) Patentbl. 22, 249. — [4]) Daselbst, S. 747. — [5]) Daselbst. — [6]) Daselbst, S. 131.

Kohle gebettet und unter gleichzeitiger Zufuhr von C abgebenden Gasgemischen darin geglüht. Nach einem Zusatzpatent von Friedrich Meyer in Kalk b. Köln a. Rh. und Eduard Pohl in Kassel [D. R.-P. Nr. 121208][1]) wird der Kohlekörper nicht nackt, sondern mit einer dünnen Hülle von Papier, Sägespänen u. dgl. umkleidet in Kohle eingebettet, um eine Verkrustung des Kohlekörpers zu vermeiden. *Gthr.*

Francis A. J. Fitzgerald. Darstellung von Graphit durch den Achesonprozeß [2]). — Das Verfahren beruht auf der Zers. von Carbiden oder carbidartigen Verbb. im elektrischen Ofen. Es lassen sich die verschiedensten Graphitsorten darstellen. Der gewöhnliche Graphit des Handels enthält über 90 Proz. C; bei der Erhitzung vermindert sich der Aschengehalt allmählich. Die verschiedenen Graphitsorten werden durch HNO_3 und $KClO_3$ sämtlich, jedoch verschieden schnell, zu Graphitsäure oxydiert. Gegen Oxydationsmittel verhalten sich graphitisierte Anthracitkohle und Ceylongraphit verschieden. Während erstere, ohne ihre Form zu ändern, nur an der Oberfläche zur Graphitsäure oxydiert wird, zerfällt Ceylongraphit bei derselben Behandlung zu einem feinen Pulver. Dies Verhalten zeigt keine der künstlichen Graphitsorten. *Lg.*

John Rudolphs und Johannes Härdén in Stockholm. Verfahren zur Herstellung von Graphit aus Kohle mittels elektrischer Ströme. [D. R.-P. Nr. 113692][3]). — Die zu graphitierende *Kohle* wird gleichzeitig einem schwach gespannten Heizstrom in Form von Glüh- oder Wechselstrom (etwa 25 bis 100 Wechsel in der Sekunde) und einem hochgespannten Wechselstrom von hoher Wechselzahl (mindestens 50000 Wechsel in der Sekunde) unterworfen. Hierbei erfolgt die Umwandlung in *Graphit* rascher als durch elektrische Erhitzung allein, und man kann größere Massen als bisher graphitieren. *Gthr.*

Dr. Hermann Langbein in Niederlößnitz bei Dresden. Verfahren zur Gewinnung von reinem Graphit durch stufenweise Behandlung von rohem Graphit mit Schwefelsäure und Alkalien. [D. R.-P. Nr. 125304][4]). — Das Verfahren des D. R.-P. Nr. 109533 [5]) wird dahin abgeändert, daß an Stelle des rohen *Graphits* ein Gemisch von Graphit mit NH_4F der stufenweisen Behandlung mit H_2SO_4 und Alkalien unterworfen wird. Das Verfahren eignet sich besonders zur Reinigung von Graphitsorten, die schwer schmelzbare Silikate enthalten. *Gthr.*

Gebrüder Douglas in Strehla a. E. Verfahren zur Reinigung von Graphit. [D. R.-P. Nr. 119592][6]). — Die bei Reinigung des *Graphits* mit wäss. HF im Graphit verbleibenden unl. F-Verbb., z. B. der Tonerde, des Kalkes und der Magnesia, sowie die Siliciumfluoride der Alkalien entfernt man, indem man den Graphit nachträglich der Einw. von sauren Alkalisulfaten, z. B. $NaHSO_4$, aussetzt und mit W. auswäscht. *Gthr.*

Albert Ludwig. Die direkte Umwandlung der Kohle in Diamant. (Die Umkehrung des Pepysschen Versuches [7]). — Da das Gesetz gilt, daß alle durchsichtigen elementaren Körper Nichtleiter der Elek-

[1]) Patentbl. 22, 992. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 20, 444—445. — [3]) Patentbl. 22, 1307. — [4]) Daselbst, S. 1544. — [5]) Daselbst 21, 524; JB. f. 1900, S. 274. — [6]) Patentbl. 22, 607. — [7]) Phil. Transact. 15, 370 (1815); Chemikerzeit. 25, 979—980.

trizität sind, so läßt sich an der eintretenden Leitunfähigkeit des Kohlenstoffs erkennen, ob ein Übergang der Kohle in Diamant stattgefunden hat. Bei seinen Versuchen setzte Vf. voraus, daß sich in den weitaus meisten Fällen eine allotropische Umwandlung lediglich durch Temperaturerhöhung bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck erreichen läßt. In allen Fällen, bei denen andere Körper die Rk. begünstigen, z. B. Jod bei der Darst. des roten P, bewirken diese lediglich eine Herabsetzung der Umwandlungstemperatur. So geht, wie Pepys feststellte, Diamant mit Fe bereits bei Rotglut in eine Eisenkohlenstoffverb. — Stahl — über, während zur Umwandlung von Kohlenstoff in Graphit eine viel höhere Temperatur erforderlich ist. Vf. zeigte nun, daß unter starkem Gasdruck (bis zu 3100 atm.) die Umwandlung von C in Diamant bei Anwendung eines Kontaktmittels, des Eisens, bei verhältnismäßig niedriger Temperatur vor sich geht, während bei Ausschluß des Kontaktmittels die Überführung in Diamant erst beim Schmelzp. des C stattfindet. Im ersteren Falle wurde eine in C-Pulver eingebettete Fe-Drahtspirale durch einen elektrischen Strom in einer hochgespannten H-atm. bis zur Rotglut erhitzt; nach kurzer Zeit stieg der anfänglich geringe Widerstand auf den Widerstandswert der Fe-Spirale. Die Untersuchung der die Spirale berührenden C-Stückchen zeigte, daß diese zum Teil in Diamant übergegangen waren, desgleichen war ein großer Teil des in dem Fe-Draht enthaltenen C in Form von Diamant vorhanden. Bei Ausschluß von Fe als Kontaktmittel schmolz C unter dem hohen Druck des H im elektrischen Lichtbogen leicht und wurde in kleinen erbsengroßen Stücken von sehr großer Härte erhalten, die die Kristallform der natürlich vorkommenden Carbonados aufwiesen. Im Anschluß hieran berichtet Vf. über einen Versuch, der das Nichtvorkommen des Siliciumcarbids in der Natur erklärt. *Lg.*

Georges Friedel. Bemerkung zu einer Notiz von Moissan über die künstliche Darstellung des Diamanten [1]). — Bei dem von ihm aufgefundenen Verfahren zur Darst. künstlicher Diamanten [2]) hatte Moissan angenommen, daß im Innern des Stahlblocks bei der plötzlichen Abkühlung ein äußerst starker Druck entstehe, der darauf zurückzuführen sei, daß Eisen beim Übergang in den festen Zustand das Bestreben habe, sich auszudehnen, hieran aber durch die bereits feste äußere Hülle gehindert werde. Dieser Auffassung tritt Vf. entgegen. Selbst wenn, was er aber für unzutreffend hält, eine Ausdehnung des erstarrenden Eisens stattfände, so müsse im Innern des Blocks kein Druck, sondern eine Kontraktionsspannung herrschen. *Lg.*

H. Kerrinnes in Tilsit und Otto Graf Schwerin in Wildenhoff. Herstellung von Torfbriketts. [D. R.-P. Nr. 117152] [3]). — Das Verfahren bezweckt die Ausnutzung der im *Torf* enthaltenen Bindemittel. Der Torf wird zerkleinert, bei einer Temperatur unter 80° getrocknet, bis er etwa noch 60 Proz. W. enthält, und gepreßt. *Gthr.*

Hugo Bornträger und Wilhelm Wagner in Hannover. Verfahren zur Herstellung eines Futtermittels aus Torf. [D.R.-P.Nr. 122193] [4]). — *Torf* wird mit W. in einem verschlossenen Gefäß unter erhöhtem Druck

[1]) Monit. scientif. [4] 15, I, 236—237. — [2]) Vgl. JB. f. 1893, S. 379. — [3]) Patentbl. 22, 225. — [4]) Daselbst, S. 1121.

gedämpft. Hierbei setzt die *Humussäure* des Torfes dessen Faser zum Teil in *Zucker* und *Pflanzengummi* um. *Gthr.*

W. Shimer. Ein Spezialtiegel für Kohlenstoffverbrennungen [1]. — Vf. beschreibt einen Tiegel aus Platin, mit Hilfe dessen quantitative C-Bestimmungen ausgeführt werden können. Der Rand des Tiegels, sowie der Deckel sind als Hohlkörper ausgebildet und mit Ein- und Austrittsöffnungen versehen, so daß Wasser zur Kühlung hindurchgeleitet werden kann. Die Dichtung des Deckels erfolgt durch einen Kautschukring, der infolge der wirksamen Kühlung, selbst bei Anwendung einer Gebläseflamme, nicht angegriffen wird. Die Einzelheiten der Konstruktion sind aus zwei der Abhandlung beigegebenen Zeichnungen ersichtlich. Zur Bestimmung des C in schwer verbrennbaren Legierungen mischt man diese mit $PbCrO_4$ und bringt die Mischung in einen Porzellantiegel, den man in den Platintiegel stellt. Der App. eignet sich auch zur Ermittelung des Wassergehaltes von Cement, Mineralien und dergleichen. *Lg.*

Harry Brearley. Die direkte Bestimmung des Kohlenstoffs in Metallen [2]. — Die Genauigkeit der bei der Bestimmung von C in Metallen durch Verbrennen im Luft- oder O-Strome gefundenen Werte wird durch die Art der den zerkleinerten Metallen beigemischten Stoffe beeinflußt. Als besonders wirksam erwiesen sich die Oxyde des Bleies; dabei ist aber zu beachten, daß diese meist CO_2 enthalten, deren Menge durch eine Kontrollprobe ermittelt werden muß. Die CO_2 läßt sich auch dadurch entfernen, daß man das Bleioxyd kurz vor dem Gebrauche schm. und dann pulvert. Bi_2O_3, das durch Erhitzen des basischen Nitrats hergestellt wird, erwies sich ebenfalls als recht brauchbar; es hat gegenüber den Oxyden des Bleies den Vorteil, daß eine Prüfung auf CO_2 überflüssig ist. *Lg.*

J. G. McIntosh. Die direkte Bestimmung des Kohlenstoffs in Metallen [3]. — Zu der Abhandlung von Brearley (vgl. vorstehendes Referat) macht Vf. einige Angaben über die Prüfung der verschiedenen Oxyde des Bleies, besonders der Mennige, sowie über die Herstellung von Bleichromat. *Lg.*

Harry Brearley. Die direkte Bestimmung des Kohlenstoffs in Metallen [4]. — Bemerkungen zu den Angaben von McIntosh (vgl. vorstehendes Referat). *Lg.*

R. Dubois. Bestimmung des Gesamtschwefels in Brennstoffen [5]. — Vf. empfiehlt an Stelle des von Eschka vorgeschlagenen Gemisches die Verwendung einer Mischung von 4 g MnO_2, 1 g $KMnO_4$ und 2 g wasserfreier Soda für 1 g des zu untersuchenden Brennstoffs. Die weitere Verarbeitung geschieht auf die übliche Weise durch vorsichtiges Glühen und Überführung des entstandenen Sulfats in $BaSO_4$. *Lg.*

H. Wislicenus. Zur Beurteilung und Abwehr von Rauchschäden [6]. — Vortrag, in dem hauptsächlich die für die Beurteilung der Schädigungen land- und forstwirtschaftlicher Betriebe durch Feuerungsgase

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **23**, 227—229. — [2]) Chem. News **84**, 23—24. — [3]) Daselbst, S. 46. — [4]) Daselbst, S. 59. — [5]) Bull. de l'association Belge des chimistes **15**, 225—227; Ref. Chem. Centr. **72**, II, 659. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. **14**, 689—712 (1901).

und Abgase chemischer Fabriken in Betracht kommenden Momente zusammenfassend erörtert werden. *Lg.*

Ernst Schmatolla. Über Rauchentstehung und Rauchverhütung [1]). — Vf. bespricht die bei der Verbrennung der gebräuchlichen Heizstoffe sich abspielenden chemischen und physikalischen Vorgänge und leitet die Bedingungen ab, die zur Erzielung einer möglichst vollkommenen Verbrennung bei Feuerungsanlagen erfüllt werden müssen. *Lg.*

William A. Bone und David S. Jerdan. Die direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff. Teil II [2]). — In einer früheren Abhandlung [3]) zeigten die Vff., daß sich C und H bei 1200° zu einem vorläufig als Methan angesehenen Kohlenwasserstoff verbinden, daß dieser ferner neben Acetylen entsteht, wenn ein elektrischer Lichtbogen zwischen Kohlenelektroden in einer H-Atmosphäre übergeht. Dabei schreitet die Bildung bis zu einem bestimmten Gleichgewicht zwischen Kohlenwasserstoffen, H und Kohlendampf vor. Durch diese neuere Untersuchung wurde festgestellt, daß sich zunächst Methan bildet, und zwar bei einer unter 1200° liegenden Temperatur. Zwischen 1200 und 3500° beginnt die Bildung von Acetylen und Äthan, bis der folgende Gleichgewichtszustand eingetreten ist:

Wasserstoff	90 bis 91 Proz.	Methan	1,25 Proz.
Acetylen	7 „ 8 „	Äthan	0,75 „

Die Frage, ob sich Acetylen und Äthan unmittelbar aus ihren Elementen oder durch Zerfall von Methan bilden, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß beide auf direktem Wege entstehen. *Lg.*

Wenzl Knapp und Richard Steilberg in Hamburg. Verfahren zur Herstellung von Leuchtgas aus Kolophonium. [D. R.-P. Nr. 116555] [4]). — Flüssig gemachtes *Kolophonium* wird durch mit Eisenspänen gefüllte, erhitzte Retorten geleitet. *Gthr.*

Richard Pippig und Otto Trachmann in Kiel. Verfahren zur Nutzbarmachung der im Leuchtgas enthaltenen Kohlensäure. [D. R.-P. Nr. 119693] [5]). — Das *Leuchtgas* wird zur Abscheidung der NH_4-Salze durch eine erhitzte $NaNO_2$- oder KNO_2-Lsg., zur Abscheidung der S-Verbb. durch eine Amin-, z. B. Anilinlsg., und zur Abscheidung der CO_2 als $PbCO_3$ durch eine Lsg. von basischen Pb-Salzen geleitet. *Gthr.*

Richard Pippig und Otto Trachmann in Kiel. Verfahren zum Reinigen von Leuchtgas. [D. R.-P. Nr. 119884] [6]). — Das, zweckmäßig mit gebranntem Kalk scharf getrocknete *Leuchtgas* wird mit einem Amin, etwas Anilin, das in A. gelöst ist, gewaschen. Dadurch werden dem Gase CS_2, COS, Senföle, Mercaptane, Thiophene, phenolartige Körper u. dgl. entzogen. Nach einem Zusatzpatent [D. R.-P. Nr. 120155] [7]) wird der Aminlsg. freier S in beliebigem Lösungsmittel zugesetzt. Nach der Aminowäsche streicht das Gas durch KNO_2- oder $NaNO_2$-Lsg. Durch erstere Maßregel werden dem Gase die letzten Reste der meisten S-Verbb., durch letztere die letzten Reste der NH_4-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 1272—1282 (1901). — [2]) Chem. Soc. J. 79, 1042—1063. — [3]) Daselbst 71, 41; JB. f. 1897, S. 1098. — [4]) Patentbl. 22, 303. — [5]) Daselbst, S. 682. — [6]) Daselbst, S. 755. — [7]) Daselbst, S. 818.

Salze, insbesondere des Rhodanammoniums, entzogen. Nach einem weiteren Zusatzpatent [D. R.-P. Nr. 121064][1]) werden der Aminlsg. Metallsalze, die in A. oder Öl l. sind, zugesetzt, um den durch die Einw. von CS_2 auf das Amin entstandenen H_2S zu beseitigen. *Gthr.*

Byron Edgar Chollar in St. Louis, V. St. A. Verfahren und Vorrichtung zum Reinigen von Leuchtgas. [D. R.-P. Nr. 117725][2]). — Die Reinigungsmasse enthält zur Bindung der S-Verbb. ein Metalloxyd. Um die Wiederauffrischung gleichzeitig mit der *Gasreinigung* zu bewirken, wird dem *Rohgase* eine kleine Menge O beigemengt. Der Grad der Auffrischung wächst in dem Maße, wie H_2S während des Durchganges abnimmt. Sobald das Oxyd an der Eintrittsstelle des Gases unwirksam geworden ist, wird die Richtung des Gasstromes umgekehrt. Dadurch wird die vorher regenerierte oder noch nicht unwirksame Schicht zuerst mit dem Rohgase in Berührung gebracht, während der beigemengte O nach Absorption des H_2S das Schwefelmetall der Schicht an der Austrittsstelle reoxydiert. *Gthr.*

C. C. Tutwiler. Die quantitative Bestimmung von Schwefelwasserstoff im Leuchtgase[3]). — Das Verfahren beruht auf der Umsetzung: $H_2S + J_2 = 2HJ + S$. In dem abgebildeten und beschriebenen App. werden 100 ccm des zu prüfenden Leuchtgases abgemessen und unter schwach verminderten Druck gebracht. Dann läßt man etwa 5 ccm Stärkelsg. und aus einer mit dem Gasbehälter durch einen Glashahn verbundenen Bürette Jodlsg. von bekanntem Gehalt zufließen, bis die Stärkelsg. dauernd eine blaue Farbe angenommen hat. Der H_2S-Gehalt des Leuchtgases ergibt sich aus dem Jodverbrauch. *Lg.*

H. Kunz-Krause. Über das Vorkommen und den Nachweis von freiem Cyan im Leuchtgas[4]). — Das Cyan, das sich aus dem Leuchtgase nur schwierig vollkommen entfernen läßt, übertrifft in seiner Wirkung als Blutgift das CO. Bisher gab es keine Rk., die den Nachweis kleiner Mengen Cyans ermöglichte. Vf. fand, daß die Schönbein-Pagenstechersche Kupfersulfat-Guajakrk. besonders bei Verwendung einer Guajakonsäure — abgesehen von einigen oxydierenden Agenzien, wie O_3, HNO_2 — nicht nur bei Ggw. von HCN eintritt, sondern auch für freies Cyan charakteristisch ist. Die Rk. eignet sich zu dessen Nachweise insbesondere im Leuchtgas, da dieses frei von HCN ist, und andere Nebenbestandteile des Leuchtgases, wie Methan, Äthylen, reines Acetylen, CO und CO_2, nicht wie freies Cyan reagieren. Eine andere, zufällig gefundene Rk. beruht auf der Bildung von Isopurpursäure. In einer aus 2 ccm kalt gesättigter wäss. Pikrinsäurelsg., 18 ccm A. und 5 ccm 15 %iger Kalilauge bestehenden Lsg. erzeugt freies Cyan eine tief purpurrote, dann braune Färbung; später scheidet sich das K-Salz der Isopurpursäure in Form eines tief purpurroten Öles ab. Ebenso verhält sich cyanhaltiges Leuchtgas, nur mit dem Unterschiede, daß zunächst eine ziegelrote Trübung entsteht. *Lg.*

Richard Escales in München. Verfahren zur Herstellung eines aus Wasserstoff und Methan bestehenden Heiz- und Kraftgases. [D. R.-P. Nr. 116247][5]). — Man läßt auf ein Gemisch von *Al-Pulver* und

[1]) Patentbl. **22**, 996. — [2]) Daselbst, S. 429. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **23**, 173—177. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. **14**, 652—655 (1901). — [5]) Patentbl. **22**, 62.

Aluminiumcarbid W. einwirken. Hierbei entstehen *H* und CH_4. Nach einem Zusatzpatent [D. R.-P. Nr. 116727][1]) werden Metalle, wie *Fe* oder *Zn*, und Aluminiumcarbid mit verd. Säure behandelt. *Gthr.*

The Underfeed Stoker Company, Limited, in London. Verfahren zur Erzeugung von Heizgasen. [D. R.-P. Nr. 115105][2]). — Die frische *Kohle* wird unterhalb der Luftzuführung in den Gaserzeugungsofen eingeführt; durch die von oben wirkende Hitze tritt eine Dest. der Kohle, bzw. eine Verdampfung der in ihr enthaltenen Feuchtigkeit ein; hierbei entstehen *Wassergas* und flüchtige *Kohlenwasserstoffgase*. Diese ziehen aufwärts und verwandeln sich mit der darüber eingeführten Luft beim Durchgange durch die darüber liegende Koksschicht in *H*- und *CO-Gas*. *Gthr.*

Victor Loos u. G. Ottermann u. Co. in Wien. Erzeugung eines kohlenoxydarmen Heizgases aus Müll- und Abfallstoffen unter gleichzeitiger Herstellung von Cyanverbindungen. [D. R.-P. Nr. 116036][3]). — Die aus *Müll*, *Kehricht* und anderen C-armen Abfällen beim schnellen Erhitzen auf 700 bis 800° entwickelten *Gase* oder *Dämpfe* werden über indifferente Materialien mit großer Berührungsfläche, z. B. glühende Papierasche, und sodann über Koks oder C-haltiges Material, schließlich über ein glühendes Gemenge von Alkalicarbonaten mit Kohle bzw. Kohle und Fe zum Zweck der Entziehung von N und Bildung von *CN-Verbb.* geleitet. *Gthr.*

Fritz Dannert in Berlin. Verfahren, Leucht- und Heizgas mit Sauerstoff anzureichern. [D. R.-P. Nr. 118328][4]). — Poröse Körper werden mit O imprägniert, in Patronen gefüllt und diese in die Gasleitung eingeschaltet. Bei der *Luftgaserzeugung* wird die Patrone, durch welche die Luft durchgesaugt wird, etwa bis zur halben Höhe in Carburierfl. getaucht oder mit dieser bis zur halben Höhe angefüllt. Die Selbsterwärmung des Patroneninhalts macht eine äußere Erwärmung unnötig. *Gthr.*

S. Schiff. Ein neuer Luftgasapparat[5]). — Das Prinzip des App., das durch D. R.-P. Nr. 110324 geschützt ist, ist folgendes. Durch eine mit Benzin getränkte Schicht präparierter Kieselgur wird ein Luftstrom geleitet, der sich mit Benzindämpfen sättigt und als brennbares Gas den Carburator verläßt. Infolge des großen Aufsaugungsvermögens der Kieselgur können große Mengen Benzin aufgenommen werden, ohne daß dieses an der Oberfläche in tropfbar flüssiger Form vorhanden ist; dadurch wird dem Benzin die Feuergefährlichkeit genommen. Das „Kieselgurgas" zeigt dem Leuchtgase ähnliche Eigenschaften, es verbrennt im Bunsenbrenner mit blauer, heizkräftiger Flamme, und im Auerbrenner bringt es den Leuchtkörper zu intensivem Glühen. Der Heizwert wurde zu 3000 cal. ermittelt, durch Zusatz von Benzol zu dem Benzin läßt er sich auf 4000 cal. steigern. Eine der Abhandlung beigegebene Zeichnung erläutert die Konstruktion des App. *Lg.*

Société Internationale du Gaz d'eau Brevets Strache S^té^ A^me^ in Brüssel. Entfernung der im Wassergas befindlichen gasförmigen Eisenverbindung (Eisenkohlenoxyd). [D. R.-P. Nr. 120300[6]),

[1]) Patentbl. 22, 88. — [2]) Daselbst, S. 38. — [3]) Daselbst, S. 196. — [4]) Daselbst, S. 490. — [5]) Chemikerzeit. 25, 1139—1140. — [6]) Patentbl. 22, 849.

Zusatz zum D. R.-P. Nr. 72816][1]. — Das *Gas* wird mit fetten Ölen gewaschen, welche *Eisenkohlenoxyd* absorbieren. *Gthr.*

„Vulkan", Gesellschaft für selbstzündende Glühkörper m. b. H. in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Zündmassen für Gase. [D. R.-P. Nr. 124883][2]. — Mit *Kieselsäure* imprägnierte Gewebe werden mit einem Lösungsgemisch von *Wasserstoffplatinchlorid, Baryumplatincyanür* und *Zirkonnitrat* getränkt und verascht. Diese *Zündmassen* sind witterungsbeständig und behalten ihre Zündfähigkeit andauernd bei. *Gthr.*

S. Auchmuty Tucker u. H. R. Moody. Darstellung von Äthylen aus unorganischen Körpern[3]. — Da W. mit Calciumcarbid unter Bildung von Acetylen und mit Aluminiumcarbid, (Al_4C_3), unter Bildung von Methan reagiert, so erschien es nicht ausgeschlossen, daß bei gemischten Carbiden das Acetylen im statu nascendi auf Methan in dem Sinne einwirkt, daß sich Äthylen bildet. Die Versuche, solche Carbide durch Erhitzen molekularer Mengen CaO, Al und Koks im elektrischen Ofen darzustellen, führten nicht zum Ziele; die erhaltene Masse lieferte mit W. ein Gemisch von Acetylen und Methan. Mangancarbid zersetzt sich mit W. nach der Gleichung: $Mn_3C + 6\,H_2O = 3\,Mn(OH)_2 + CH_4 + H_2$. Da aber die Bildung von Mn_3C unter wesentlich anderen Bedingungen verläuft wie die des CaC_2, so ließ sich ein entsprechendes Doppelcarbid nicht erhalten. Günstiger verliefen die Versuche mit Siliciden, besonders mit Baryumsilicid, $BaSi_2$, das mit W. H entwickelt. Beim Erhitzen von 250 g Witherit, 60 g SiO_2 und 68 g Koks bei 150 Amp. und 60 Volt im elektrischen Ofen wurde ein schwärzliches Prod. erhalten, das mit kaltem W. langsam, beim Erwärmen schnell ein Gas abgab, das 15 Proz. Äthylen enthielt. Bei Verwendung von Strontianit an Stelle von Witherit war das Ergebnis nicht so günstig; das Prod. lieferte ein 3 bis 5 Proz. Äthylen enthaltendes Gas. *Lg.*

Louis Michel Bullier u. La Société des Carbures Métalliques in Paris. Verfahren zur Darstellung von Schwermetallen bzw. deren Carbiden im Schmelzfluß. [D. R.-P. Nr. 118177][4]. — Wenn CaC_2 mit Halogensalzen unter Schmelzung in Berührung ist, so können durch Doppelzers. *Carbide* des in den Salzen enthaltenen Metalles oder das *Metall* selbst entstehen. In letzterem Falle wird *C* in Freiheit gesetzt. Falls das Metall fähig ist, Carbid zu bilden, kann man die Umsetzung durch folgende Gleichung ausdrücken: $(RCl_2)n + n\,CaC_2 = (RC)n + n\,(CaCl_2) + n\,C$. *Gthr.*

Claude Marie Joseph Limb in Lyon, Frankreich. Verfahren zur Darstellung von Carbiden der Erdalkalimetalle aus den entsprechenden Erdalkalisulfiden oder -sulfaten. [D. R.-P. Nr. 117920][5]. — *Carbide* der *Erdalkalimetalle*, insbesondere *Baryumcarbid*, erhält man durch Erhitzen der Erdalkalisulfide oder -sulfate mit Kohle im elektrischen Ofen. Dem Gemenge wird vorher zur leichteren Abtrennung des S noch ein Metall oder Metalloxyd zugesetzt. *Gthr.*

Christian Diesler in Koblenz. Verfahren zur Darstellung von Carbiden. [D. R.-P. Nr. 125209][6]. — Um die *Carbidbildung* zu för-

[1]) Patentbl. 15, 108. — [2]) Daselbst 22, 1661. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 20, 971. — [4]) Patentbl. 22, 433. — [5]) Daselbst, S. 335. — [6]) Daselbst, S. 1472.

dern und höhere Ausbeuten zu erzielen, wird bei Luftabschluß und unter CO_2-Druck gearbeitet. Man evakuiert entweder das Reaktionsgefäß und setzt dieses unter CO_2-Druck oder man verwendet Carbonate im Gemisch mit Kohle, um durch Abspaltung von CO_2 bei der Rk. im geschlossenen Gefäß einen Gasdruck zu erzielen. *Gthr.*

Dr. Zühl u. Eisemann in Berlin. Verfahren zur Darstellung von phosphor- und schwefelwasserstofffreies Acetylen lieferndem Calciumcarbid. [D. R.-P. Nr. 125208][1]). — Der Schmelzmischung werden P- oder S-freie Lsgg. von Schwermetallen in einem dem P- bzw. S-Gehalt entsprechenden Verhältnis zugesetzt. Hierdurch werden S und P an das Metall gebunden, und es kann bei der Einw. von W. auf *Calciumcarbid* weder H_2S noch PH_3 entstehen. *Gthr.*

Hermann L. Hartenstein in Bellaire, Belmont County, Ohio, und George A. Weber in Chicago, Illinois, V. St. A. Verfahren und Apparat zur Nutzbarmachung der bei Hochofenprozessen durch Reduktion der Eisenerze ausgefällten Abfallprodukte. [D. R.-P. Nr. 116849][2]). — Zur Darstellung von *Silicium-*, *Calcium-* und *Aluminiumcarbid* wird *Hochofenschlacke* mit von einem reduzierenden Gase zugeführtem Kohlenstaub in einem Konverter gemischt und der Wirkung eines elektrischen Stromes ausgesetzt. *Gthr.*

W. Rathenau in Berlin. Verfahren zur Darstellung von siliciumfreiem Calciumcarbid aus siliciumhaltigem Rohmaterial unter gleichzeitiger Gewinnung von Ferrosilicium oder anderen Siliciummetallverbindungen. [D. R.-P. Nr. 122266][3]). — Der auf das *Carbid* zu verarbeitenden Mischung werden Fe oder Fe_2O_3 bzw. andere im gleichen Sinne wirkende Metalle oder deren Oxyde in solchem Verhältnis beigemischt, als dem vorhandenen Si entspricht. *Gthr.*

Olaf Borch u. Lauritz Petersen Hoiid in Kopenhagen. Verfahren zur Herstellung eines Carbidpräparates mit Chlorcalciumzusatz. [D. R.-P. Nr. 118326][4]). — Hygroskopische Stoffe, z. B. $CaCl_2$, $ZnCl_2$ oder $MgCl_2$, werden mit *Carbid* zu gleichen Teilen vermahlen. Die Mischung wird mit einer schützenden Decke versehen. Dieses Präparat liefert bei der *Acetylen*entw. einen weich bleibenden Kalkschlamm, dessen W. bei Abstellung des Wasserzuflusses durch den hygroskopischen Stoff aufgenommen wird. Bei Fortsetzung des Betriebes leitet der weiche Schlamm das W. rasch und leicht an das Carbid. *Gthr.*

Anton Hopfgartner in Innsbruck. Verfahren zur Herstellung von Carbidstäben. [D. R.-P. Nr. 120275][5]). — *Carbid* wird fein gepulvert, mit Zuckerpulver und gemahlenem NaCl gemischt, auf 195° erhitzt und in Formen gepreßt. Die Carbidstäbe werden dann paraffiniert, um sie vor Feuchtigkeit zu schützen. *Gthr.*

C. H. Worsnop in Halifax, England. Verfahren, Calciumcarbid gegen die Feuchtigkeit der Luft unempfindlich zu machen. [D. R.-P. Nr. 122361][6]). — Paraffin, Kokosbutter und Zucker werden zusammen geschmolzen und mit einer organischen Säure, z. B. Weinsäure, versetzt. In diese Masse wird das *Carbid* eingerührt. *Gthr.*

[1]) Patentbl. 22, 1544. — [2]) Daselbst, S. 226. — [3]) Daselbst, S. 1092. — [4]) Daselbst, S. 428. — [5]) Daselbst, S. 818. — [6]) Daselbst, S. 1107.

Fr. v. Kügelgen. Studien über die reduzierende Kraft des Calciumcarbids [1]). — Vf. hat insbesondere die Einw. von Calciumcarbid auf die Oxyde und Chloride der Metalle untersucht. Die Red. von *Bleioxyd* durch CaC_2 verläuft, wenn nur die zur Red. erforderliche theoretische Menge CaC_2 genommen wird, nach der Gleichung:

$$\text{I.} \quad 5\,PbO + CaC_2 = 5\,Pb + CaO + 2\,CO_2.$$

Anscheinend wirkt das Ca des CaC_2 viel energischer als der C und tritt daher zuerst in Rk., der Vorgang bei der Reduktion wäre daher genauer durch die Gleichungen

$$\text{IIa.} \quad PbO + CaC_2 = Pb + CaO + 2\,C$$
$$\text{IIb.} \quad 4\,PbO + 2\,C = 4\,Pb + 2\,CO_2$$

auszudrücken, die nacheinander verlaufen. Die Reduktionswirkung des C hängt wesentlich von der Temperatur ab; je höher diese ist, desto mehr kommt sie zur Geltung. Das red. Pb wies einen nur geringen Gehalt an Ca auf, so daß im Gegensatz zu anderen Angaben von eigentlichen PbCa-Legierungen nicht gesprochen werden kann. Die Reduktion des *Bleichlorids* verläuft nach der Gleichung $PbCl_2 + CaC_2 = CaCl_2 + Pb + 2\,C$. Die Rk. ist sehr heftig; sie kann bei einem Gemisch äquivalenter Mengen ähnlich wie beim Goldschmidtschen Verfahren durch Erwärmen an einer Stelle eingeleitet werden und verbreitet sich dann explosionsartig unter Feuererscheinung durch die ganze Masse. Die Ausbeute betrug in einem Falle 90 Proz. Die Reduktionsversuche mit *Gemischen von PbO* und *$PbCl_2$* zeigten, daß die bei der Bildung des $CaCl_2$ frei werdende Wärmemenge nicht ausreicht, um die gleichzeitige Reduktion des PbO durch den C zu ermöglichen. Die günstigsten Resultate wurden daher erhalten, wenn man das Gemisch unter Zusatz von $CaCl_2$ als Flußmittel bei heller Rotglut kurze Zeit schm. Die Ausbeute betrug bei einem von 2 Versuchen 91,6 Proz. Der erhaltene Metallregulus stellte reines, weiches Metall dar. Die Reduktion von *Kupferoxyd* ist heftiger als die des PbO, sie tritt, sobald die Reaktionstemperatur erreicht ist, explosionsartig ein und ist augenblicklich beendet. Sie verläuft im Sinne der Gleichungen IIa und IIb; praktisch ist sie schon vollständig, wenn $^1/_4$ vom CuO Calciumcarbid angewandt wird. Das erhaltene Metall enthielt bei 3 Versuchen im Mittel 0,039 Proz. Ca. Noch heftiger als beim CuO zeigt sich die Reduktion von *Kupferchlorid* durch CaC_2, so daß das Reaktionsgemisch leicht aus dem Tiegel hinaus geschleudert wird. *Gemische von CuO* und *$CuCl_2$* mit CaC_2 lassen sich durch die Flamme eines Streichholzes zur Entzündung bringen, die Reduktion ist in wenigen Sekunden beendet. Aus Gemischen von $CuCl_2$ mit anderen Oxyden, z. B. ZnO, SnO_2, Mn_3O_4, lassen sich die entsprechenden Legierungen erhalten; auf demselben Wege auch eine Al-Bronze darzustellen, gelang nicht. Die Reduktion von *Silberchlorid* mit CaC_2 verläuft glatt und eignet sich zur Verarbeitung von Ag-Rückständen. Die Reduktion von *Zink* gelingt in Gemischen von $ZnCl_2$ und CuO annähernd vollkommen; ersetzt man einen Teil des CuO durch NiO, so erhält man einen Neusilberregulus. Weitere Versuche erstreckten

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 541—550, 557—568, 573—580; vgl. auch JB. f. 1900, S. 284.

sich auf das Verhalten von Oxyden und Chloriden des Hg, Sn, As, Bi, Mo, Wo, Mn, Fe, Ni, der Alkali- und Alkalierdmetalle, des Mg sowie des Ce. *Lg.*

Über einen neuen Apparat zur Prüfung des Calciumcarbids nach Eduard Cederkreutz[1]). — Mit Hilfe des App. läßt sich die Menge an Acetylen bestimmen, die das zu prüfende Calciumcarbid zu liefern vermag. Der App. besteht im wesentlichen aus 3 Teilen, dem Gefäß zur Aufnahme des Calciumcarbids, dem Entwickelungsgefäß und dem Gasometer. *Lg.*

Alwin Zabel in Berlin. Sprengmittel. [D. R.-P. Nr. 118396][2]). — Man läßt in einem Metallcylinder eine *verd. Säure* auf ein Gemisch von BaO_2 und von *Metallcarbiden* (Ba-, Ca-, Mg- und Sr-Carbid) einwirken. Es entstehen sofort H_2O_2 und C_2H_2, die unter heftiger Explosion miteinander reagieren. *Gthr.*

M. Berthelot. Über die Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Metallcarbiden[3]). — 1 Tl. der Carbide vom Typus C_2Na_2 oder C_2Ca zersetzt sich mit W. unter Wärmeentw., während andere, z. B. C_2Ag_2, nicht damit reagieren. Eine Einw. von W. auf Carbide kann nur eintreten, wenn die Differenz der Bildungswärme des Acetylens aus seinen Elementen und derjenigen des Metalloxyds bzw. Hydroxyds größer als 196,1 cal. ist. Bei Ag_2C_2 beträgt die Differenz 163,15 cal. Verwendet man an Stelle von W. verd. HCl, so findet eine Einw. statt; die Differenz erhöht sich infolge Bildung von AgCl um 41,2 cal. Die Zers. des *Aluminiumcarbids*, C_3Al_4, mit W. verläuft unter Bildung von Methan. Diese sowie die nachstehenden Rkk. werden in thermochemischer Beziehung ausführlicher besprochen. *Mangancarbid*, CMn_3, reagiert unter Bildung gleicher Voll. Methan und Wasserstoff. *Cercarbid*, C_2Ce, ergibt nicht, wie zu erwarten ist, Ceroxydulhydrat, sondern das höhere Oxyd C_2O_3; neben dem in der Hauptmenge entstehenden Acetylen bilden sich Methan (20 Proz.), Äthylen und flüssige Kohlenwasserstoffe. *Lg.*

Firma Julius Pintsch in Berlin. Verfahren zur Herstellung eines die Brenner nicht verrußenden Acetylenmischgases. [D. R.-P. Nr. 121289][4]). — Da die dem *Acetylen* beigemischten Gase (Ölgas, Leuchtgas) kondensierbare Kohlenwasserstoffe wie *Benzol*, *Xylol* usw. enthalten, welche die Ursache des Rußens sind, so entfernt man diese Bestandteile durch Waschen der Gase mit Öl. *Gthr.*

Albrecht Heil in Frankfurt a. M. Verfahren, die Verwendung des Acetylens wohlfeiler und ausgiebiger zu gestalten. [D. R.-P. Nr. 120307][5]). — Das *Acetylen* wird mit den Dämpfen flüchtiger *Kohlenwasserstoffe* carburiert. *Gthr.*

Ignaz Pfeifer in Budapest. Verfahren zur Reinigung von Acetylen. [D. R.-P. Nr. 117309][6]). — Dem Chlorkalk werden neutrale oder alkalische Pb-Verbb. hinzugefügt, die den S der S-Verbb. des *Acetylens* energisch festhalten. *Gthr.*

Josef Paul in Nürnberg. Verfahren zur Reinigung von Acetylen. [D. R.-P. Nr. 121443][7]). — Das *Acetylen* wird über künstlichen Braun-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 83 (1901). — [2]) Patentbl. 22, 505. — [3]) Compt. rend. 132, 281—290; Ann. chim. phys. [7] 22, 464—479. — [4]) Patentbl. 22, 1032. — [5]) Daselbst, S. 755. — [6]) Daselbst, S. 304. — [7]) Daselbst, S. 1033.

stein oder durch Fll. geleitet, die diesen in fein verteilter Form (z. B. Weldonschlamm) enthalten. *Gthr.*

F. W. Mixter. Über die Bestimmung der Dissoziations- und Verbrennungswärme von Acetylen, Äthylen und Methan[1]. — Als Durchschnittswerte ermittelte Vf. folgende Zahlen: mol. Zersetzungswärme des Acetylens = 53300 cal., des Methans = 19000 cal. bei konstantem Vol. und 18420 cal. bei konstantem Druck; mol. Verbrennungswärme des Acetylens = 311700 bzw. 312900 cal. bei konstantem Vol. und 313800 bei konstantem Druck, des Äthylens = 344600 cal. bei konstantem Vol. und 345800 cal. bei konstantem Druck. Die für die mol. Zersetzungswärme des Äthylens gefundenen Zahlen zeigten große Schwankungen, der beste Wert bei konstantem Vol. wurde zu 11200 cal. und bei konstantem Druck zu 10600 cal. gefunden. *Lg.*

Alfred Coehn. Über das elektrochemische Verhalten des Acetylens[2]. — Zur Untersuchung der Reaktionsfähigkeit des Acetylens prüfte Vf. in Gemeinschaft mit Billitzer den Einfluß von C_2H_2 auf die *Zersetzungsspannung* verschiedener Elektrolyte. Das Entladungspotential von O_2 in KOH wird durch die Ggw. von C_2H_2 auf 1,21 Volt herabgedrückt. Dem entspricht der Vorgang der Oxydation von C_2H_2 zu Ameisensäure. In der Tat wurde bei Elektrolyse mit einer Spannung von 1,35 Volt Ameisensäure mit quantitativer Stromausbeute erhalten. In H_2SO_4 ist die Erniedrigung des anodischen Entladungspotentials durch C_2H_2 etwas weniger regelmäßig; hier geht der chemische Vorgang $C_2H_2 + H_2O = CH_3.CHO$ voraus, worauf der Aldehyd elektrochemisch zu Essigsäure oxydiert wird. Auch die Essigsäurebildung erfolgt bei 0,1 n-H_2SO_4 quantitativ der Stärke des elektrolysierenden Stromes entsprechend. Das Entladungspotential der Halogene aus Halogenwasserstofflsgg. wird nur bei Ggw. von Halogenüberträgern, wie PBr_3, erniedrigt. *A.*

Paul Sabatier u. J. B. Senderens. Hydrogenation ungesättigter Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart verschiedener fein verteilter Metalle[3].

Paul Sabatier u. J. B. Senderens. Einwirkung verschiedener fein verteilter Metalle auf Äthylen und Acetylen[4]. — Die vorstehenden beiden Abhandlungen fassen im wesentlichen die Ergebnisse früherer Arbeiten[5] zusammen. *Lg.*

R. Chavastelon. Einwirkung des Acetylens auf Kupferchlorür, das in einer neutralen Lösung von Kaliumchlorid gelöst ist[6]. — Im Anschluß an seine früheren Mitteilungen über diesen Gegenstand[7] berichtet Vf. über weitere Versuche. Leitet man einen Strom von Acetylengas einerseits in eine 20%ige Lsg. von KCl, in der Cu_2Cl_2 bis zur Sättigung aufgelöst worden ist, derart, daß man die Stärke der Bewegung der einzelnen Versuchsflüssigkeiten ändert, und andererseits in eine solche Lsg., die mit W. auf $^2/_3$ verd. worden ist, so beobachtet man folgende Erscheinungen. *Gesättigte Lsg.* Läßt man die Lsg. ruhig stehen und leitet das Gas, ohne daß das Einleitungsrohr die Fl. berührt,

---

[1]) Sill. Amer. J. [4] 12, 347—357; vgl. bezüglich der früheren Mitteilungen JB. f. 1900, S. 289 f. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 681—685. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 25, 671—678. — [4]) Daselbst, S. 678—684. — [5]) Vgl. JB. f. 1900, S. 292—293. — [6]) Compt. rend. 132, 1489—1492. — [7]) Daselbst 127, 68—69; 130, 1634—1636; 131, 48—50; JB. f. 1898, S. 863.

auf die Oberfläche, so bildet sich sofort an den mit der Fl. benetzten Wandungen und auf der Oberfläche der Fl. der purpurviolette Körper $C_2H_2Cu_2Cl_2Cu_2O$, dessen Menge sich schnell vermehrt, bis die Lsg. einen Brei bildet; die Fl. enthält freie HCl. Leitet man das Gas derart ein, daß das Rohr etwa 1 cm in die Lsg. eintaucht und der Gasstrom eine gelinde Bewegung verursacht, so bemerkt man anfänglich die Bildung des purpurvioletten Körpers, dann wird die Fl. sauer, färbt sich gelb und scheidet gelbe Kristalle von der Zus. $C_2H_2[(Cu_2Cl_2)_2KCl]_2$ ab. Läßt man das Acetylen unter lebhafter Bewegung des Gefäßes in die Lsg. eintreten, so bildet sich der violette Körper überhaupt nicht, sondern es entstehen ausschließlich die gelben Kristalle. *In der verd. Lsg.* bildet sich nur der purpurviolette Körper, unabhängig davon, ob die Lsg. in Ruhe bleibt oder bewegt wird. Die Erscheinungen werden vom Vf. erklärt. *Lg.*

M. Berthelot. Über die Radikale der Acetylenmetallverbindungen[1]). — Als Analoga der Sulfide vom Typus SM_2 und SMH, sowie der Stickstoffverbb. NM_3, NM_2H und NMH_2 kann man die Acetylenverbb. von der Formel C_2M_2 und C_2MH ansehen, während die Ammoniumverbb. vom Typus NR_4 den Acetylenradikalen der Formel C_2R_3 entsprechen. Vf. erörtert hiernach die Formeln der von Chavastelon[2]) beschriebenen Kupferchlorüracetylenverbb. *Lg.*

A. Rossel u. E. Landriset. Analyse und Reinigung des Acetylens[3]). — Als Verunreinigungen des Acetylens sind zu berücksichtigen: H, N, O, Methan, NH_3, Thioverbb., H_2S und PH_3. H rührt von denjenigen kleinen Mengen Calciummetall her, die im Innern der Masse sich befinden. O und N wurden von den Vff. im Rohacetylen stets nachgewiesen, jedoch immer nur in kleiner Menge; Methan fand sich nicht. NH_3 ist in ungereinigtem Acetylen stets vorhanden, besonders, wenn für die Carbidfabrikation dolomitischer Kalk verwendet wird. Ein Teil der Magnesia wird zu Magnesium red., das an der Luft Magnesiumstickstoff bildet; dieses gibt mit W. NH_3. Auch wenn keine Magnesia vorhanden ist, läßt sich NH_3 nachweisen. Vff. führen diese Erscheinung auf das Vorhandensein von metallischem Calcium an der Oberfläche der Carbidstücke zurück, das infolge Bildung von Calciumstickstoff sich ähnlich verhält wie Magnesium. Der Gehalt an NH_3, ebenso wie an Schwefelverbb. ist auch wesentlich davon abhängig, ob das Acetylen nach dem Tropfsystem oder nach dem Einwurfsystem hergestellt wird. Wirft man Carbid in viel W., so entsteht keine Spur von H_2S; nach dem Tropfsystem entweicht ein großer Teil des Schwefels als H_2S und andere Thioverbb. Zum Nachweis der jeweilig entstehenden Mengen flüchtiger Schwefelverbb., sowie zur gleichzeitigen Prüfung auf Phosphorwasserstoff haben Vff. einen App. konstruiert, der auch zur Kontrolle bei der Carbidfabrikation dienen kann. Zur Reinigung des Acetylens, bei der besonders auf die Entfernung von NH_3, H_2S und PH_3 zu sehen ist, empfehlen Vff. 1. eine möglichst große Berührung des Gases mit dem Schlamm des Entwickelungsgefäßes, 2. Zusatz von Chlorkalk zum Entwickelungsw. — um Thioverbb. und PH_3 zu binden —,

[1]) Compt. rend. **132**, 1525—1527. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. **14**, 77—82 (1901); Monit. scientif. [4] **15**, II, 569.

3. Waschen und Kühlen des Gases mit Kalkw. vor seinem Eintritt in den Gasometer. *Lg.*

P. Eitner u. G. Keppeler. Beitrag zur Bestimmung von Phosphor und Schwefel im Acetylen und anderen brennbaren Gasen [1]. — Das von den Vff. angewandte Verfahren beruht darauf, daß die im Acetylen enthaltenen S- und P-Verbb. nach Mischung des Gases mit O vollkommen verbrannt werden. Eine zu diesem Zweck geeignete Verbrennungsvorrichtung, eine Art Gebläselampe, ist eingehend beschrieben. Die Verbrennung wird unter einer Glashaube ausgeführt, die durch einen Tubus mit dem Absorptionsapp. — im wesentlichen 2 Zehnkugelröhren — verbunden ist. Das erste Rohr enthält W., das andere eine aus NaOH und Br bereitete Hypobromitlsg. Durch den App. wird mit Hilfe einer Wasserstrahlluftpumpe ein langsamer Luftstrom gesaugt. Das gebildete P_2O_5 schlägt sich zum großen Teil an den Wandungen der Glashaube nieder und greift diese stark an. Man muß daher die in dem zum Ausspülen der Glashaube verwendeten HCl-haltigem W. enthaltene SiO_2 abscheiden, was Vff. dadurch bewirken, daß sie die eingeengte Fl. mit NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$ versetzen. Das Filtrat wird mit der aus dem Absorptionsapp. stammenden Lsg. vereinigt und P_2O_5 als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt; das Filtrat der P_2O_5-Fällung dient zur Bestimmung des SO_3. In dem untersuchten Acetylen wurde nach dem beschriebenen Verfahren stets mehr P gefunden, als nach der Hypochloritmethode von Lunge und Cederkreutz [2]. — Das Verbrennungsverfahren eignet sich auch für die Untersuchung anderer Gase sowohl, wie für brennbare Fll., diese werden mit Luft oder H verflüchtigt. *Lg.*

Allgemeine Carbid- und Acetylengesellschaft m. b. H. in Berlin. Erzeugung von Kalklicht mittels Acetylen. [D. R.-P. Nr. 115633] [3]. — Zum Beheizen der aus *Kalk*, *Zirkon* oder ähnlichen Substanzen bestehenden Glühstifte oder Scheiben wird eine mit einem Gemisch von *Acetylen* und *Luft* gespeiste Flamme benutzt. *Gthr.*

Denis Lance u. Arthur Guinard in Paris. Verfahren zur Verwandlung von Kohlensäure in Kohlenoxydgas. [D. R.-P. Nr. 115505] [4]. — Flüssige oder stark verdichtete CO_2 wird unter mäßigem Druck durch das vom Cylinder der Maschine kommende Kühlwasser vorgewärmt. Die CO_2 wird darauf durch bereits erzeugtes *CO-Gas* erhitzt und in bekannter Weise durch glühende Kohlen oder carburierte bzw. feste oder flüssige Kohlenwasserstoffe enthaltende indifferente Stoffe reduziert. *Gthr.*

W. Engels in Essen a. Ruhr. Verfahren zur Umwandlung von Kohlensäure in Kohlenoxyd auf elektrischem Wege. [D. R.-P. Nr. 121221] [5]. — CO_2 oder *CO_2-haltige Gase* werden in geschlossenen Leitungen über elektrisch glühend gemachte Kohle geleitet. *Gthr.*

N. Zuntz u. Kostin. Methode des Nachweises von Kohlenoxyd in der Luft [6]. — Um den störenden Einfluß des Luftsauerstoffs beim Nachweis von CO mittels Blut auszuschalten, empfehlen die Vff., der zu untersuchenden Luft zunächst den O zu entziehen, was sich dadurch

[1]) J. f. Gasbel. 44, 548—552; Ref. Chem. Centr. 72, II, 662. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 651; JB. f. 1897, S. 1096. — [3]) Patentbl. 22, 181. — [4]) Daselbst, S. 13. — [5]) Daselbst, S. 842. — [6]) Arch. Anat. Phys. (Physiol. Abt.) 1900, Suppl. S. 315—316; Ref. Chem. Centr. 72, I, 476.

erreichen läßt, daß man die Luft in eine Flasche bringt, in der sich ein mit NH_3-haltigem H_2O befeuchtetes Eisendrahtnetz befindet. Nach $^1/_2$ Stunde war der O gebunden. Beim Einleiten des so vorbereiteten Gases in eine 100- bis 200 fach verd. Blutlsg. ließ sich noch CO nachweisen, wenn in 40000 Tln. der Luft nur 1 Tl. CO vorhanden war. *Lg.*

J. Norman Collie. Über den Zerfall des Kohlendioxyds bei der elektrischen Entladung unter geringem Druck [1]). — Der verwendete App. bestand im wesentlichen aus einer mit Pt-Elektroden versehenen Geisslerschen Röhre, die durch 2 Glashähne mit einem Hg-Manometer und der Luftpumpe verbunden werden konnte. Setzt man CO_2 bei einem Drucke von 3 mm 3 Min. lang der Funkenwirkung eines Induktionsapp. aus, so zerfällt es zu 65 bis 70 Proz. in CO und O. Bei Anwendung von Al-Elektroden ergaben sich ähnliche Werte. Der Zerfall des CO_2 verläuft sehr schnell; bei 3 bzw. 1 mm Druck und 10 Sek. langer Einw. der Entladung waren 55 bzw. 63 Proz. zers. Wählt man den Strom so stark, daß die Kathode zur Rotglut kommt, so ist die Menge des zersetzten CO_2 wesentlich geringer. CO ist erheblich beständiger; selbst nach $^1/_2$ stündiger Einw. zeigte sich keine Veränderung. Bringt man die Kathode zur dunkeln Rotglut, so bildet sich in geringer Menge CO_2. Beim Behandeln von Gemischen aus CO_2 und H entsteht ein wenig CH_4, Formaldehyd konnte nicht nachgewiesen werden. Die Beobachtungen über die leichte Zersetzlichkeit tragen vielleicht zur Kenntnis des Assimilationsprozesses der CO_2 durch die Pflanze bei. *Lg.*

Albert Colson. Über gewisse Bedingungen der Umkehrbarkeit [2]). — Vf. prüfte die Angabe Joulins [3]), daß die Rk. $Ag_2CO_3 = Ag_2O + CO_2$ auch in dem der Gleichung entgegengesetzten Sinne verläuft, und fand, daß dies nur der Fall ist, wenn eine geringe Menge Wasserdampf zugegen ist. Die von ihm gemessenen Tensionen des Ag_2CO_3 bei Ab- und Anwesenheit geringer Mengen W. sind die folgenden:

Temperatur	132°	167°	182,5°	210°	218°
Druck in mm bei Anwesenheit von Wasser	21	110	183	595	763
„ „ „ „ Abwesenheit „ „	4	?	174	548	548

Einw. des CO auf Oxyde. Die Absorption des H mit Hilfe von Ag_2O erfolgt sowohl bei 112°, wie bei 0°, dabei tritt eine Verflüchtigung von Ag ein. Ersetzt man H durch CO, so zeigt sich mitunter diese Erscheinung ebenfalls. Bei 10° erfolgt durch CO eine lebhafte Reduktion des Ag_2O; bei — 21° wird das Gas bisweilen vollständig absorbiert, meist aber geht es in eine äquivalente Menge CO_2 über. HgO zeigt gegen CO ein verschiedenes Verhalten, je nachdem es in der roten oder gelben Modifikation vorliegt. Im Dunkeln wird das rote Oxyd nicht merklich angegriffen, auch dann nicht, wenn es mehrere Wochen mit CO in Berührung bleibt. Das gelbe HgO dagegen führt CO schnell in CO_2 über. Unter der Einw. des Lichtes schwärzt sich das rote Oxyd bei Ggw. von CO nur langsam unter Bildung von CO_2, während das gelbe Oxyd schnell CO in CO_2 überführt; dabei findet gleichzeitig eine Druckverminderung infolge Absorption statt. *Lg.*

---

[1]) Chem. Soc. J. 79, 1063—1069. — [2]) Compt. rend. 132, 467—469. — [3]) Ann. chim. phys. [4] 30, 276; JB. f. 1873, S. 113.

H. Nicholson. **Anwendung des nascierenden Kohlendioxyds als chemisches Reagens**[1]. — Bei Versuchen mit explosiven Mischungen von Luft und brennbaren Gasen, die unter W. mit Hilfe eines zu diesem Zwecke besonders konstruierten Brenners verbrannt wurden, beobachtete Vf., daß das bei der Verbrennung auftretende CO_2 im Entstehungszustande eine gesteigerte Wirkung ausübt. Bringt man eine Aufschwemmung von Calciumborat durch direkte Berührung mit der Flamme des Brenners zum Sieden, so bildet sich unter der Einw. des nascierenden CO_2 freie H_3BO_3 und $CaCO_3$; entfernt man die Flamme, so bildet sich Calciumborat zurück. *Lg.*

A. D. Hall und E. J. Russell. **Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Kohlensäure**[2]. — Die Substanz wird in einem evakuierten Kölbchen, dessen Inhalt nicht bekannt zu sein braucht, mit verd. H_2SO_4 zers. Nachdem der Druck gemessen worden ist, wird das Kölbchen mit einem zweiten evakuierten Kölbchen von bekanntem Inhalt verbunden und die Druckänderung bestimmt. Das Volum des CO_2 läßt sich dann berechnen. Vff. haben einen für dieses Verfahren geeigneten App. angegeben. *Lg.*

Walther Hempel. **Über Kohlenoxysulfid**[3]. — Das nach Klason[4] dargestellte und über H_2O aufbewahrte COS zers. sich in kurzer Zeit, indem es mit W. H_2S bildet. Vf. fand ein Verfahren, das Gas rein darzustellen und unzers. aufzubewahren. Das nach der Vorschrift von Klason durch Zersetzen von Rhodanammonium mit verd. H_2SO_4 hergestellte und mit H_2S, HCN, CO_2 und anderen Prodd. verunreinigte Gas wird zunächst mit einer Mischung von 1 Tl. Triäthylphosphin, 9 Tln. Pyridin und 10 Tln. Nitrobenzol gereinigt und die mitgeführten Dämpfe der Waschfl. durch Abkühlen auf — 10 bis — 20° entfernt. Die angegebene Waschfl. hat den Vorzug, daß sie die Verb. von CS_2 mit Triäthylphosphin leicht löst, so daß mit kleinen Mengen dieses Stoffes große Mengen CS_2 absorbiert werden können. Das so gereinigte COS wird durch Abkühlen mit fester CO_2 und Ä. verflüssigt; auf diese Weise wird es von den schwerer kondensierbaren Gasen, besonders N und O, befreit. Zu den vorstehenden Manipulationen dient der vom Vf. beschriebene App. Das reine COS hat einen ganz schwachen Geruch und wirkt giftig. Das Blut einer damit vergifteten Maus zeigte nicht die für CO charakteristischen Absorptionsstreifen. Die kritische Temperatur ergab sich zu 105° C, der kritische Druck wurde zu 63 kg pro qcm gefunden. Der $Sdp._{760}$ beträgt — 47,5° C. Der Druck des Gases bei 17,4° C beträgt 8 kg pro qcm. 1 g COS ergab bei der Verbrennung 1930 cal. Diese Zahl ist jedoch insofern mit einem Fehler behaftet, als 1 Tl. des S nicht zu SO_2, sondern zu SO_3 verbrennt. 1 ccm H_2O löst bei 13,5° und 756 mm Druck 0,8 ccm COS. Zur Absorption von COS eignet sich eine aus 1 Tl. KOH, 2 Tln. W. und dem gleichen Vol. A. bestehende Mischung. Die Abhandlung enthält noch nähere, für den qualitativen und quantitativen Nachweis des COS wichtige Angaben. *Lg.*

---

[1]) Chem. News 84, 164. — [2]) Daselbst, S. 299. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 865—868 (1901). — [4]) J. pr. Chem. [2] 36, 64—74; JB. f. 1887, S. 443.

M. Centnerszwer. Über einige Eigenschaften des flüssigen Cyans [1]). — Vf. bestätigt die Angaben von Gore [2]), daß das flüssige Cyan nur eine geringe Zahl von Verbb. aufzulösen vermag. Er untersuchte 54 Verbb., meistens Salze, auf ihre Löslichkeit im flüssigen Cyan. Es erwies sich, daß unter ihnen l. sind: $AsCl_3$, $SbCl_3$, $SnCl_4$, $AsBr_3$, $SnBr_4$, Pikrin-, Trichloressig- und Tribromessigsäure, Chinolin, Acetonitril, Toluol, Triphenylmethan und Benzil. Daraus folgt schon, daß es nur im geringen Grade zur Ionisation der in ihm aufgelösten Verbb. fähig ist. Das wird auch dadurch bestätigt, daß die Leitfähigkeit des Cyans weniger als $0,7 . 10^{-6}$ ist. Es beweist das ferner, daß das flüssige Cyan ein anderes Mol. als das gasförmige, $(CN)_2$, besitzen muß. *Lw.*

Adolph Frank in Charlottenburg und Nikodem Caro in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Cyaniden. [D. R.-P. Nr. 116087] [3]). — Die *Cyanide* der *Alkalien* oder *Erdalkalien* werden aus Cyanamidmetallen dargestellt, indem Mischungen von Cyanidsalzen oder cyanamidsalzhaltigen Massen mit C und mit größeren Mengen (50 bis 100 Proz. vom angewandten Cyanamidsalz) trockener und wasserfreier Oxyde oder Carbonate der Alkalien bei Kirschrot- bis Hellrotglut erhitzt bzw. geschmolzen werden. *Gthr.*

Adolph Frank in Charlottenburg und Nikodem Caro in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Cyaniden aus Carbiden. [D. R.-P. Nr. 116088] [4]). — Die nach den früheren Patenten [88363 [5]), 92587 [6]), 95660 [7]) und 108971 [8])] erhältlichen Reaktionsmassen, die neben *Cyanid* bzw. *Cyanamid* noch andere N-Verbb. enthalten, werden mit den Oxyden, Hydroxyden, Carbonaten od. dgl. der Alkalien, alkalischen Erden oder mit Magnesia, gegebenenfalls unter Zusatz von Kohle, erhitzt oder geschmolzen. *Gthr.*

Jacob Grossmann in Harpurhey-Manchester. Verfahren zur Darstellung von Cyanalkalien bzw. Ferrocyanalkalien. [D. R.-P. Nr. 121555] [9]). — NH_3 oder ein Gemisch von NH_3 mit flüchtigen, nicht oxydierenden NH_3-Verbb. oder mit CO, H, Kohlenwasserstoffen oder anderen nicht oxydierenden Gasen läßt man auf ein Gemisch von C und Alkalisulfid, Schwefelleber oder diese bildenden Substanzen, ev. unter Zusatz von fein verteiltem Fe oder Fe-Verbb. zur Umwandlung der entstandenen *Cyanide* in *Ferrocyanide*, bei Rotglut einwirken. *Gthr.*

Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roessler in Frankfurt a. M. Verfahren zur direkten Darstellung von Cyanalkalien aus Alkalimetall, Ammoniak und Kohle. [D. R.-P. Nr. 126241] [10]). — Um die anderenfalls eintretende Zers. von Amid zu vermeiden, bildet man nach diesem Verfahren intermediär ein *Dialkalicyanamid*, indem man außer dem Alkalimetall und der Kohle die zur Bildung des *Cyanamids* jeweils notwendige Menge *Cyanid* in dem Reaktionsgefäß vorschlägt und bei einer nur wenig über dem Smp. des Cyanids gelegenen Temperatur NH_3 einleitet. *Gthr.*

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 33, 545—547. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 20, 67; JB. f. 1871, S. 357. — [3]) Patentbl. 22, 3. — [4]) Daselbst. — [5]) Daselbst 17, 625; JB. f. 1896, S. 949. — [6]) Patentbl. 18, 428; JB. f. 1897, S. 1693. — [7]) Patentbl. 19, 89. — [8]) Daselbst 21, 434; JB. f. 1900, S. 307. — [9]) Patentbl. 22, 950. — [10]) Daselbst, S. 1663.

Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roessler in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Alkalicyanamid. [D. R.-P. Nr. 124977][1]. — Das Amid eines Alkalimetalls wird mit dem Cyanid desselben oder eines anderen Alkalimetalls umgesetzt. Es entsteht hierbei nach der Gleichung $Alk\,NH_2 + Alk.CN = (Alk)_2NNC + H_2$ ein *Dialkalicyanamid*. Man kann auch die Bildung von *Alkaliamid* aus Alkalimetall und NH_3 sich erst in Ggw. von geschmolzenem Alkalicyanid vollziehen lassen, wobei das gebildete Amid im Entstehungsmoment auf das Cyanid unter Bildung von Dialkalicyanamid einwirkt. *Gthr.*

Paul Mascow in Rixdorf. Verfahren zur Gewinnung von Alkalicyaniden aus cyanhaltigen Rohmaterialien. [D. R.-P. Nr. 122825][2]. — Die *Gasreinigungsmasse* und *Blutlaugensalzschmelze* enthalten Alkalisulfide, S, Rhodanate und Cyanate, die in verflüssigtem NH_3 l. sind, während die gleichfalls vorhandenen Ferro- und Ferricyanide, andere Metallcyanide, sowie Carbonylcyanide darin unl. sind. Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß die CN-Verbb. der Alkalimetalle in flüssigem NH_3 l. sind, und bezweckt, die hierin unl. CN-Verbb. ebenfalls in *Cyanalkali* umzusetzen. Die Verunreinigungen werden in flüssigem NH_3 in unl. Verbb. übergeführt. Für diesen Zweck eignen sich reduzierende Metalle wie K, Fe, Zn, ihre Oxyde oder Carbonate im Gemisch mit Kohle oder Carbiden oder die Carbide der genannten Metalle, ev. unter Zusatz von Alkalimetall. Hiermit wird das Rohmaterial gemischt, die Mischung unter Luftabschluß oder in einem die Alkalicyanide nicht zersetzenden Gase auf Rotglut erhitzt und das Alkalicyanid nach dem Erkalten mit flüssigem NH_3 extrahiert. Hierbei ist zu beachten, daß jede Feuchtigkeit ferngehalten werden muß. *Gthr.*

Julius Bueb in Dessau. Verfahren zur Gewinnung von Cyanid aus Gasen der trockenen Destillation. [D. R.-P. Nr. 122280][3]. — Um bei der Gewinnung von *Cyanid* in Form eines festen Niederschlages aus *Kohlengas* die Masse frei von Naphtalin und Teer zu erhalten, leitet man das aus den Retorten oder dem Teerabscheider kommende Gas ohne vorherige Kühlung durch Öl, das aus dem heißen Gase die genannten Stoffe energischer absorbiert als aus dem kalten. *Gthr.*

Eduard R. Besemfelder in Charlottenburg. Verfahren der Vorbereitung ammoniakhaltiger Gasgemenge zur Gewinnung von Cyanverbindungen. [D. R.-P. Nr. 120264][4]. — Vor der Zers. wird das *Gas* zur Befreiung von W.-Dampf mit stark alkalischen Laugen in Berührung gebracht, die gleichzeitig die Entfernung der die Ausbeute und Reinheit des Prod. schädigenden freien und gebundenen Säuren bewirken. *Gthr.*

Chemische Produkten- und Zündkapselfabrik von Victor Alder in Wien. Verfahren zur Darstellung von Alkalicyaniden. [D. R.-P. Nr. 119957][5]. — Das Rk.-Prod. der Einw. von Alkalicarbonat auf Ferrocyanalkali wird zur Reduktion des *Cyanats* noch mit einer weiteren Menge Ferrocyanalkali behandelt. *Gthr.*

Prunier. Über die Bereitung der offizinellen Blausäure[6]. — Vf. empfiehlt an Stelle der Bereitung der HCN aus gelbem Blutlaugensalz

[1] Patentbl. 22, 1580. — [2] Daselbst, S. 1252. — [3] Daselbst, S. 1147. — [4] Daselbst, S. 748. — [5] Daselbst, S. 707. — [6] J. Pharm. Chim. [6] 13, 61—65.

und verd. H_2SO_4 die folgende Vorschrift: In einem 500 ccm-Kolben werden 30 g Weinsäure in 100 g destilliertem W. gelöst, und der Kolben mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, der mit einem in die Fl. hineinragenden Trichter, sowie einem Kühlrohr versehen ist. Indem man von außen mit W. kühlt, läßt man eine Lsg. von 10 g KCN in 100 ccm W. allmählich einlaufen und filtriert nach kurzer Zeit den entstandenen Weinstein ab. Infolge der Verunreinigung des käuflichen Cyanids enthält die Lsg. in geringer Menge Kieselsäure und Ameisensäure, außerdem bleibt etwas Weinstein und Weinsäure gelöst. Falls diese Nebenbestandteile stören, muß die Lsg. durch Dest. gereinigt werden. *Lg.*

M. Centnerszwer. Über die ionisierenden Eigenschaften des flüssigen Cyanwasserstoffs [1]). — Vf. fand, daß die Leitfähigkeit der Salze KJ und Trimethylsulfinjodid, $S(CH_3)_3J$ in HCN-Lsg. ungefähr 4 mal so groß als in wäss. Lsg. ist. Außerdem fand er, daß die Leitfähigkeit mit der Verdünnung verhältnismäßig nur wenig wächst, woraus also folgt, daß schon in konz. Lsgg. die Ionisation sehr weit vorgeschritten ist. Es folgt noch aus dieser Untersuchung eine neue Bestätigung des von Thomson und Nernst beobachteten Parallelismus zwischen den ionisierenden Eigenschaften der Lösungsmittel und ihrer D.C. *Lw.*

E. Merck. Wasserstoffsuperoxyd zu Magenausspülungen bei Blausäurevergiftungen [2]). — Vf. stellt eine irrtümliche Angabe Hertings über die Konz. des zu Magenausspülungen bei Blausäurevergiftungen verwendeten H_2O_2 dahin richtig, daß die 30%ige Lsg. nicht als solche, sondern nur nach entsprechender Verdünnung verwendet werden darf. *Lg.*

J. Matuschek. Über den Einfluß des Sonnenlichtes auf Lösungen von rotem Blutlaugensalz in Wasser [3]). — Wirkt Sonnenlicht auf verd. wäss. Lsgg. von $K_3Fe(CN)_6$ ein, so scheidet sich $Fe(OH)_3$ aus. Bei Abschluß der Luft blieben Lsgg. derselben Konz. unverändert. Die Anwesenheit von Luft ist ohne Einfluß auf die Zers., die anscheinend nach der Gleichung $K_3Fe(CN)_6 + 3H_2O = 3KCN + 3HCN + Fe(OH)_3$ verläuft. Es ist bemerkenswert, daß in dem Maße, wie die Konz. der Lsgg. in einer arithmetischen Reihe abnimmt, die Menge des durch die Belichtung ausgeschiedenen $Fe(OH)_3$ zunimmt. Diese Tatsache ist einstweilen nur für die Konzz. 5 bis 0,05 g $K_3Fe(CN)_6$ in 100 ccm H_2O nachgewiesen. *Lg.*

J. Matuschek. Über den Einfluß des Sonnenlichtes auf Lösungen von rotem Blutlaugensalz in Wasser. II [4]). — Im Anschluß an seine früheren Versuche (vgl. vorstehendes Ref.) stellte Vf. fest, daß das von ihm abgeleitete Gesetz für alle Konzz. von 5 g $K_3Fe(CN)_6$ abwärts gültig, und daß die Zers. unter dem Einfluß des Sonnenlichtes innerhalb dieser Grenzen eine vollständige ist. Der Zerfall des $K_3Fe(CN)_6$ verläuft um so schneller, je intensiver die Belichtung ist. *Lg.*

J. Matuschek. Über den Einfluß des Sonnenlichtes auf Lösungen von gelbem Blutlaugensalz in Wasser [5]). — Wäss. Lsgg. von $K_4Fe(CN)_6$ scheiden ebenso wie solche von $K_3Fe(CN)_6$ (vgl. vorstehende Referate)

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **33**, 547—549. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. **14**, 675 (1901). — [3]) Chemikerzeit. **25**, 411—412. — [4]) Daselbst, S. 522—523. — [5]) Daselbst, S. 565—566.

unter dem Einfluß des Lichtes $Fe(OH)_3$ ab, gleichzeitig entsteht freie HCN. Durch zwei Versuchsreihen wurde festgestellt, daß die ausgeschiedenen Mengen $Fe(OH)_3$ in Lsgg. von den Konzz. 5 g in 100 ccm bis 0,05 g in 100 ccm in derselben arithmetischen Reihe zunehmen, wie die Konzz. abnehmen. Die Zers. ist eine vollständige. *Lg.*

J. Matuschek. Vergleichende Versuche über die Intensität der Lichteinwirkung auf wässerige Lösungen von rotem und gelbem Blutlaugensalz bei gleichem Eisengehalt [1]). — Vf. stellte einige Versuche über die relative Geschwindigkeit der Zers. von wäss. Lsgg. von $K_3Fe(CN)_6$ und $K_4Fe(CN)_6$ an und fand, daß die Lsgg. von $K_3Fe(CN)_6$ unter gleichen Bedingungen am Lichte unter Ausscheidung von $Fe(OH)_3$ sich schneller zersetzten als die Lsgg. gleichen Fe-Gehaltes von $K_4Fe(CN)_6$. *Lg.*

J. Matuschek. Über die Bildung von Berlinerblau neben Eisenhydroxyd aus wässerigen Lösungen von rotem Blutlaugensalz durch das Sonnenlicht [2]). — Bei den früheren Versuchen über die Einw. des Lichtes auf Lsgg. von $K_3Fe(CN)_6$ hatte sich gezeigt, daß sich in einigen Versuchsfll. außer dem $Fe(OH)_3$ unl., sowie l. Berlinerblau, das der Fl. einen mehr oder weniger grünlichen Farbenton erteilte, gebildet hatten. Vf. versuchte festzustellen, in welcher Beziehung die Menge des Berlinerblau zur Menge des $Fe(OH)_3$ sowohl, wie zu der Konz. der $K_3Fe(CN)_6$-Lsgg. steht. Zu dem Zweck wurden Lsgg. verschiedener Konzz. 13 bis 15 Tage lang dem Sonnenlicht ausgesetzt und in jeder die Menge $Fe(OH)_3$, sowie die Gesamtmenge des Berlinerblau ermittelt. Der aus $Fe(OH)_3$, sowie unl. Berlinerblau bestehende Niederschlag wurde mit verd. H_2SO_4 (1:20) ausgezogen, wobei nur $Fe(OH)_3$ in Lsg. ging; der Rückstand von Berlinerblau wurde durch KOH in $Fe(OH)_3$ übergeführt; ebenso konnte das gelöste Berlinerblau umgesetzt werden, da $K_3Fe(CN)_6$ durch KOH nicht verändert wird. Das Ergebnis läßt sich dahin zusammenfassen, daß die Gesamtmenge des gebildeten Berlinerblau in einer arithmetischen Reihe abnimmt, wenn die Konz. der $K_3Fe(CN)_6$-Lsg. ebenfalls in einer arithmetischen Reihe abnimmt, während, wie schon früher gezeigt wurde, die Menge des ausgeschiedenen $Fe(OH)_3$ in einer arithmetischen Reihe zunimmt. Die Gesamtmenge $Fe(OH)_3$ + Berlinerblau hängt von der Stärke der Belichtung und von der dadurch entstandenen Temperaturerhöhung der Versuchsfll. ab. *Lg.*

J. Matuschek. Über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die wässerige Lösung von rotem Blutlaugensalz [3]). — Während $K_3Fe(CN)_6$ durch Oxydation mit Cl, das man in die wäss. Lsg. von $K_4Fe(CN)_6$ einleitet, dargestellt wird, übt SO_2 keine reduzierende Wirkung in dem Sinne auf $K_3Fe(CN)_6$ aus, daß $K_4Fe(CN)_6$ entsteht. In Lsgg. von $K_3Fe(CN)_6$, die mit SO_2 versetzt waren und unter Lichtabschluß aufbewahrt wurden, trat keine wesentliche Rk. ein. Setzt man sie aber dem Sonnenlicht aus oder erhitzt man sie zum Sieden, so bildet sich rasch Berlinerblau. Die Rk. scheint nach der Gleichung $7[Fe_2(CN)_6.6KCN] + 21SO_2 + 24H_2O = 2\{[Fe(CN)_6]_3.Fe_4\} + 21K_2SO_3 + 48HCN + 3O$ zu verlaufen. Das Entstehen von HCN ließ sich nicht wahrnehmen, dagegen trat sehr deutlich ein Geruch nach Ameisensäure auf, die

[1]) Chemikerzeit. 25, 601. — [2]) Daselbst, S. 742—743. — [3]) Daselbst, S. 587.

anscheinend aus HCN im Entstehungszustande bei Anwesenheit von SO_2 gebildet wird. *Lg.*

J. Matuschek. Über die Einwirkung von schwefliger Säure auf gelbes Blutlaugensalz [1]). — Beim Erhitzen einer mit SO_2 versetzten Lsg. von $K_4Fe(CN)_6$ bildet sich ein weißer Niederschlag, der beim Kochen grün wird; gleichzeitig ist Geruch nach HCN wahrzunehmen. Dieselbe Rk. tritt auch ein, wenn man in die erhitzte wäss. Lsg. von $K_4Fe(CN)_6$ ein Gemisch von SO_2 und O_2 einleitet. Die Zus. des Niederschlages ist einstweilen noch nicht bekannt. Läßt man ihn in Berührung mit Luft unter gleichzeitiger Einw. des Sonnenlichtes stehen, so nimmt er sowohl wie die überstehende Lsg. eine blaue Farbe infolge Bildung von Berlinerblau an. Eine etwa 1⁰/₀ige Lsg. von $K_4Fe(CN)_6$, die unter öfter erneuertem Zusatz von SO_2 längere Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt wurde, konnte quantitativ in Berlinerblau übergeführt werden. *Lg.*

J. Matuschek. Über die Einwirkung der Kohlensäure auf die wässerige Lösung der Blutlaugensalze [2]). — Beim Einleiten von CO_2 in Lsgg. von $K_4Fe(CN)_6$ und $K_3Fe(CN)_6$ trat nach kurzer Zeit eine Trübung der $K_4Fe(CN)_6$-Lsg. ein, während die letztere klar blieb. Wurden die Lsgg. aber auf Siedetemperatur erhitzt, so trat in beiden Fällen bald eine Trübung ein, und nach 4 Tagen waren sie völlig zers. Die Niederschläge bestanden aus $Fe(OH)_3$, während im Filtrate K_2CO_3 enthalten war. Bei dem Einleiten der CO_2 konnte man durch den Geruch deutlich NH_3 und Ameisensäure wahrnehmen, deren Entstehen auf die Umsetzung der frei gewordenen HCN mit H_2O unter der Einw. von CO_2 sowohl wie von K_2CO_3 zurückzuführen ist. Die Einw. von CO_2 auf die Lsgg. der Blutlaugensalze erfolgt nach dem Vf. nach folgenden Gleichungen: I. $2[K_3Fe(CN)_6] + 3CO_2 + 9H_2O = 2Fe(OH)_3 + 3K_2CO_3 + 12HCN$; II. $2[K_4Fe(CN)_6] + 4CO_2 + 9H_2O + O = 2Fe(OH)_3 + 4K_2CO_3 + 12HCN$. *Lg.*

J. Matuschek. Über die Einwirkung von Kieselfluorwasserstoff auf Ferrocyankalium [3]). — Versetzt man eine wäss. Lsg. von $K_4Fe(CN)_6$ unter Abschluß der Luft mit H_2SiF_6, so entsteht ein gallertartiger, weißer Niederschlag, der bei Berührung mit Luft zunächst grünlich, dann infolge Bildung von Berlinerblau blau wird. Läßt man von vornherein Luft zutreten und erhitzt die Lsg. zum Sieden, so verläuft die Rk. quantitativ nach der Gleichung $7K_4Fe(CN)_6 + 14H_2SiF_6 + O_2 = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 24HCN + 14K_2SiF_6 + 2H_2O$. Bei gewöhnlicher Temperatur ist ein großer Überschuß an H_2SiF_6 erforderlich. *Lg.*

J. Matuschek. Über die Einwirkung von Kieselfluorwasserstoffsäure auf Ferricyankalium [4]). — Bei der Einw. von H_2SiF_6 auf nicht zu verd. Lsgg. von $K_3Fe(CN)_6$ bildet sich neben K_2SiF_6 und HCN ein blauer Körper, der sich bei der Untersuchung als Berlinerblau herausstellte. Obwohl es nicht gelungen ist, das Freiwerden von O festzustellen, ist anzunehmen, daß die Rk. nach der folgenden Gleichung verläuft: $7[Fe_2(CN)_6 . 6KCN] + 21H_2SiF_6 + 3H_2O = 21K_2SiF_6 + 2\{[Fe(CN)_6]_3Fe_4\} + 48HCN + 3O$. *Lg.*

---

[1]) Chemikerzeit. 25, 612. — [2]) Daselbst, S. 815. — [3]) Daselbst, S. 158—159. — [4]) Daselbst, S. 327—328.

Th. Fischer und P. Müller. Die Ferricyanerdalkalien [1]). — Aus den durch Neutralisieren von H_3FeCy_6 mit den Carbonaten von Ba, Sr, Ca und Mg erhaltenen Lsgg. wurden die folgenden, zum Teil noch unbekannten *Erdalkalisalze der Ferricyanwasserstoffsäure* isoliert: $Ba_3Fe_2Cy_{12} + 20H_2$; $Sr_3Fe_2Cy_{12} + 14H_2O$, rotbraune, teilweise zu rechteckigen Tafeln ausgewachsene Prismen; $Ca_3Fe_2Cy_{12} + 12H_2O$; $Mg_3Fe_2Cy_{12} + 10H_2O$, warzenförmige Aggregate ohne erkennbare Kristalle. Durch Umsetzung der vorstehenden Salze mit der berechneten Menge Alkalisulfat wurde eine Reihe neuer *Alkali-Erdalkalidoppelsalze der Ferricyanwasserstoffsäure* dargestellt. Kaliumdoppelsalze: $SrKFeCy_6 + 3H_2O$, schön ausgebildete, dunkelrubinrote, säulenförmige Kristalle mit Pyramidenaufsatz, die ihrem optischen Verhalten nach dem mono- oder triklinen System angehören; $CaKFeCy_6 + 3H_2O$, blutrot bis tiefschwarz erscheinende Täfelchen mit rhombischer Umgrenzung, anscheinend ebenfalls mono- oder triklin; $MgKFeCy_6 + 4H_2O$, aus warzenförmigen Massen bestehende Kruste. Für das analoge Ba-Salz wurden im Gegensatz zu den Angaben Bettes [2]) 4 Moll. Kristallwasser gefunden. Natriumdoppelsalze: $BaNaFeCy_6 + 3H_2O$, braunrote, hexagonale Lamellen; $SrNaFeCy_6 + 3H_2O$, dünntafelige, dem hexagonalen System angehörende, pfirsichrote Kristalle; $CaNaFeCy_6 + 5H_2O$, feine, glänzende, mono- oder trikline Nadeln; $MgNaFeCy_6 + 6H_2O$, dunkelbraune, warzenförmige Krusten von der angegebenen Zus. Ammoniumdoppelsalze: $BaNH_4FeCy_6 + 4H_2O$, sechsseitige Säulen mit Pyramidenaufsatz, dem hexagonalen System angehörend; $SrNH_4FeCy_6 + 3H_2O$, tafelförmige, mit rhombischer Umgrenzung versehene mono- oder trikline Kristalle von schwarzroter Farbe; $CaNH_4FeCy_6 + 3H_2O$, dunkelrote, fast schwarze, dünne Tafeln; das Salz $MgNH_4FeCy_6 + 6H_2O$ stellt braune Krusten dar. *Lg.*

C. Reichard. Kritische Untersuchung der Isopurpursäurereaktion an Salzen der Cyanwasserstoffsäure [3]). — Zum Nachweise von Cyaniden mit Pikrinsäure verwendet Vf. an Stelle der freien Säure das Na-Pikrat, da dieses Salz wesentlich leichter l. ist als die freie Säure. Für die Beständigkeit der purpurroten Lsg. von Isopurpur- oder Pikrocyaminsäure ist es wichtig, daß eine Base zugegen ist, die diese Säure zu binden vermag; aus diesem Grunde ist auch beim Nachweise von KCN die Verwendung von Na-Pikrat zu empfehlen, da Pikrinsäure K ausfällt. Mit Hilfe der Rk. läßt sich KCN durch die innerhalb 10 bis 12 Stdn. hervorgerufene Färbung noch in einer Verdünnung von 1 Tl. in 2000 Tln. W. deutlich erkennen; durch Erwärmen wird die Rk. erheblich beschleunigt. Will man jedoch aus der Farbstärke der Fl. einen Schluß auf deren angenäherten Gehalt an KCN ziehen, so sind kalte Lsgg. zu verwenden. In einer verd. Lsg. von Na-Pikrat bleibt frisch gefälltes suspendiertes AgCN bei wochenlangem Stehen und auch beim Erhitzen auf 100° unverändert, auch dann, wenn es mit NH_3 in Lsg. gebracht wird. Bei Zusatz von NaOH an Stelle von NH_3 bildet sich ein schwarzer Niederschlag von Ag_2O, das dabei entstehende NaCN liefert jedoch mit dem Na-Pikrat keine Purpurfärbung. Auch auf anderem Wege ließ sich durch die Isopurpurrk. HCN in AgCN nicht

---

[1]) Chemikerzeit. 25, 321—322. — [2]) Ann. Pharm. 23, 124 (1837). — [3]) Chemikerzeit. 25, 538—539, 555—556.

nachweisen. Ähnlich wie dieses verhält sich Kupfercyanid in Lsgg. von NH_3 und NaOH gegen Na-Pikrat. Der Nachweis von HCN in Kupfercyanid läßt sich indessen auf folgende Weise durchführen: Man versetzt das in W. suspendierte Cyanid mit BaO_2; dabei geht die ursprünglich hellgrüne Farbe in eine hellblaue über. Erwärmt man die filtrierte Lsg. mit Na-Pikrat und NaOH, so tritt deutliche Purpurfärbung ein. Die Versuche, die Rk. auf $Pb(CN)_2$ anzuwenden, hatten keinen Erfolg. Eine Lsg. von $Zn(CN)_2$ in NaOH oder NH_3 gibt mit Na-Pikrat eine dunkel-rötlichgelbe bzw. Purpurfärbung. In dem farblosen Filtrate des mit BaO_2 behandelten $Zn(CN)_2$ entsteht mit Na-Pikrat auch bei Abwesenheit von NaOH eine tief purpurrote Lsg. Die Isopurpursäurerk. eignet sich auch zum Nachweise von HCN in den Cyaniden von Cd und Ni. Im Anschluß hieran macht Vf. noch einige Angaben über das Verhalten der bei der Rk. entstehenden purpurnen Lsg. gegen Alkalien, Säuren, Alkali- und Ammoniumsalze, sowie gegen Salze der $H_4Fe(CN)_6$ und $H_3Fe(CN)_6$. *Lg.*

Frank B. Gatehouse. Bestimmung von Cyanid bei Gegenwart eines Chlorids [1]). — Versetzt man nach Liebig eine Lsg. von KCN mit $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$-Lsg., bis eine Trübung entsteht, so ist das gesamte KCN in Form des l. KCN.AgCN vorhanden. Bringt man dieselbe Menge $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$-Lsg. hinzu, so geht der gebundene HCN in unl. AgCN über. In der Fl. läßt sich nach Zusatz einiger Tropfen K_2CrO_4 und weiteres Hinzufügen von $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$-Lsg. der Gehalt an Chlorid nach Mohr ermitteln, ohne daß das AgCN störend einwirkt. *Lg.*

Otto Herting. Beitrag zur Analyse der Handelscyanide. Eine exakte Methode zur Bestimmung der Cyansäure. Ein eigentümliches Cyandoppelsalz. Cyanantidot [2]). — Die vom Vf. angegebene Methode zur Bestimmung von KOCN neben KCN beruht darauf, daß KCN mit HCl oder H_2SO_4 glatt in KCl bzw. K_2SO_4 und HCN zerlegt wird, während KOCN mit diesen Säuren ausschließlich nach den folgenden Gleichungen umgewandelt wird: $KOCN + 2HCl + H_2O = KCl + NH_4Cl + CO_2$; $2KOCN + 2H_2SO_4 + 2H_2O = (NH_4)_2SO_4 + K_2SO_4 + 2CO_2$. Den Gehalt an N des Reaktionsgemisches bestimmt man durch Dest. mit NaOH und Titration des übergegangenen NH_3. Vf. hatte ein Cyanid unter Händen, das einen sehr niedrigen Gehalt an K und außergewöhnlich hohen Gehalt an N aufwies. Bei der Untersuchung erwies es sich als Kaliumammoniumcyanid folgender Zus.: 47,0 Proz. NH_4CN, 27,7 Proz. KCN, 9,2 Proz. K_2CO_3, 5,1 Proz. KOCN, 9,7 Proz. KOH; Unlösliches, Feuchtigkeit und KCl betrugen zusammen 1,3 Proz. Als Cyanantidot wird auf das schon von anderer Seite empfohlene H_2O_2 hingewiesen; seine Wirkung beruht darauf, daß HCN mit H_2O_2 zu ungiftigem Oxamid oxydiert wird. *Lg.*

J. W. Mellor. Bestimmung von Cyaniden und Cyanaten [3]). — Die nach der Gleichung $AgOCN + 2HNO_3 + H_2O = AgNO_3 + NH_4NO_3 + CO_2$ verlaufende Umsetzung läßt sich, worauf schon A. H. Allen [4]) hingewiesen hat, zur volumetrischen Bestimmung von Cyanaten benutzen.

---

[1]) Chem. News 84, 197. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 585—586 (1901). — [3]) Analyst 26, 286—289; Zeitschr. anal. Chem. 40, 17—21. — [4]) Commercial organic analysis 3, 484.

Titriert man den angewandten Überschuß an n-Salpetersäure mit n-Lauge zurück, so entspricht je 1 ccm der von dem Cyanat verbrauchten Salpetersäure 0,0405 g Kaliumcyanat. Die vom Vf. angegebene Arbeitsvorschrift ist folgende: Die wäss. Lsg. von 20 g des cyanathaltigen Cyankaliums wird, um etwa vorhandene Carbonate zu beseitigen, mit einer Lsg. von Calciumnitrat versetzt und filtriert. Der Niederschlag wird ausgewaschen und das Filtrat zusammen mit dem Waschwasser auf 200 ccm aufgefüllt. Sodann werden 10 ccm dieser Lsg. mit NH_3 im Überschuß, sowie einigen Tropfen KJ-Lsg. versetzt und der Gehalt an Cyanid durch Titration mit n-Silberlsg. bestimmt. Der Zusatz von NH_3- und KJ-Lsg. ist zweckmäßig, da sich sowohl Silbercyanid wie Silbercyanat in ammoniakalischer Lsg. leichter lösen als Silberjodid und dadurch die Schärfe der Endreaktion erhöht wird. Zu weiteren 10 ccm der filtrierten Lsg. wird so viel konz. Silbernitratlsg. gegeben, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Der aus Silbercyanid und Silbercyanat bestehende Niederschlag wird abfiltriert, mit eiskaltem W. ausgewaschen und mit etwa 5 ccm n-Salpetersäure auf 50° erwärmt, wodurch alles Cyanat zers. wird. Dann filtriert man, wäscht aus und bestimmt den Verbrauch an n-Lauge. Bezeichnet man die Anzahl der hierbei verbrauchten ccm mit n und die der vorher für die Bestimmung des Cyanids verbrauchten mit m, so enthält die untersuchte Probe 4,05 $(5 - n)$ Proz. Kaliumcyanat und 1,3 m Proz. Kaliumcyanid. *Lg.*

Ernst Victor. Bestimmung von Cyaniden und Cyanaten nebeneinander [1]). — Das Verfahren beruht darauf, daß Silbercyanid in stark verd. Salpetersäure unl. ist, während Silbercyanat zers. wird. Die Arbeitsweise ist folgende: Man stellt eine etwa 10%ige Lsg. des Cyanid-Cyanatgemisches her und versetzt zweimal je 10 ccm dieser Lsg. in einem 100 ccm-Kölbchen mit einem Überschuß von $^1/_{10}$ n-Silberlsg. Nachdem das eine Kölbchen bis zur Marke aufgefüllt und die Fl. durch ein trockenes Filter filtriert worden ist, wird in einem aliquoten Teile der Überschuß an Silber nach dem Volhardschen Verfahren durch Titration in salpetersaurer Lsg. mit $^1/_{10}$ n-Rhodanammoniumlsg. und Eisenalaun als Indicator ermittelt. Die Fl. in dem anderen Kölbchen wird nach Zusatz von 10 ccm verd. Salpetersäure, wie vorher angegeben, behandelt. Aus dem Mehrverbrauch an Silbernitratlsg. läßt sich der Gehalt an Cyanat berechnen. Vf. hat auch im Anschluß hieran die Arbeit von Feldtmann und Bettel [2]) nachgeprüft. Die Angabe, daß nur das Isocyanat mit Silbernitrat reagiere und daß sich dieses schon bei mäßig erhöhter Temperatur in das normale Cyanat, das mit Silbernitrat nicht reagiert, umlagere, hat er bei seinen Versuchen nicht bestätigt gefunden. *Lg.*

J. M. Popplewell. Ein schnell ausführbares Verfahren zur Bestimmung von Berlinerblau in Reinigungsmasse [3]). — Das Verfahren ist eine Modifikation der von Knublauch [4]) angegebenen Vorschrift. Man löst etwa 5 g der fein gepulverten Probe unter Erwärmen in der zehnfachen Menge 5%iger NaOH, wodurch Berlinerblau zers. und S bzw.

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 40, 462—465. — [2]) Proceedings of the Chemical and Metallurgical Society of South-Africa 1, 274 (1894—1897). — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 20, 225. — [4]) Vgl. JB. f. 1889, S. 2435.

S-Verbb. in Na_2S bzw. $Na_2S_2O_3$ übergeführt werden, fügt zu der filtrierten Lsg. $FeCl_3$-Lsg. hinzu und säuert mit HCl an. Der ausgewaschene Niederschlag von Berlinerblau und S wird sodann in der Kälte mit 5%iger NaOH digeriert, wobei er in $Fe(OH)_3$ und Na_4FeCy_6 übergeht. Letzteres geht in Lsg. und wird von dem $Fe(OH)_3$ und dem gleichfalls ausgeschiedenen S abfiltriert. Im Filtrat wird schließlich der Gehalt an Na_4FeCy_6 durch Titration mit $^1/_{10}$ n-$CuSO_4$-Lsg. unter Verwendung von $FeCl_3$ als Indicator ermittelt. *Lg.*

C. Göpner. Darstellung des Bromcyans [1]). — Für die Goldextraktion aus pyritischen Tellurerzen werden größere Mengen Bromcyan gebraucht, für deren Herstellung das bisher gebräuchliche Verfahren — Einw. von Cyanalkalilsgg. auf Brom — unbequem ist. Vf. fand eine geeignetere Methode, indem er auf eine Lsg. von NaBr, $NaBrO_3$ und Cyankalium H_2SO_4 bei 70° einwirken ließ. Dabei wird die Hälfte des Broms in BrCN umgewandelt, der andere Teil bleibt an Na gebunden. Verwendet man aber 2 Moll. NaBr auf 1 Mol. $NaBrO_3$, so erfolgt die Umsetzung nach der Gleichung $2NaBr + NaBrO_3 + 3NaCN + 3H_2SO_4 = 3BrCN + 3Na_2SO_4 + 3H_2O$. *Lg.*

Emil Beringer in Charlottenburg. Verfahren zur Darstellung eines als weiße Deckfarbe geeigneten Schwefelzinks unter gleichzeitiger Gewinnung von Rhodansalzen. [D. R.-P. Nr. 122067] [2]). — Ammoniakalische Zinklsg. läßt man unter Druck auf CS_2 bei einer 150° nicht übersteigenden Temperatur bis zur vollendeten Umsetzung einwirken. Letztere vollzieht sich nach der Gleichung $CS_2 + 2NH_3 + ZnO = ZnS + CNSNH_4 + H_2O$. *Gthr.*

W. B. Giles. Sulfocyanide des Kaliums und Natriums. Über eine eigentümliche, beim Erhitzen dieser Salze auftretende Blaufärbung [3]). — Erhitzt man KCNS oder NaCNS in einem Porzellantiegel mit Hilfe eines Bunsenbrenners zunächst gelinde, bis die den Salzen anhaftende Feuchtigkeit beseitigt ist, und steigert sodann die Hitze allmählich, so nehmen die Salze eine blaßrote oder gelbe und bei beginnender Rotglut eine hellblaue Farbe an, die bei weiterer Erhitzung intensiver wird und fast schwarz erscheint. Beim Abkühlen verschwindet die Farbe wieder, sie kann aber durch erneutes Erhitzen beliebig oft wieder hervorgerufen werden. Bei Verwendung eines Reagenzrohres aus schwer schmelzbarem Glase zeigte sich an dessen Wandungen in geringer Menge ein Beschlag von sublimiertem S. Das Entstehen der Blaufärbung hängt offenbar mit dem Gehalt der Sulfocyanide an Schwefel zusammen; fügt man nämlich zu KCNS, das so weit erhitzt ist, daß man eben das Auftreten der blauen Farbe bemerkt, eine geringe Menge S, so wird die Intensität der Farbe augenblicklich erhöht, größere Mengen bringen die Farbe jedoch zum Verschwinden. Leitet man H über die blau gefärbte Schmelze, so entfärbt sich diese allmählich, indem sich KCN und H_2S bilden. Ein Gehalt des Sulfocyanids an K_2CO_3 oder KOH verhindert das Entstehen der Blaufärbung. Fügt man zu *reinem* geschmolzenen KCN vorsichtig S, so läßt sich das Auftreten der charakteristischen Färbung ebenfalls beobachten. Eine Erklärung über die Natur des blauen Körpers kann

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **14**, 355 (1901). — [2]) Patentbl. **22**, 1032. — [3]) Chem. News **83**, 61—62.

nicht gegeben werden; das Auftreten des sublimierten S deutet darauf hin, daß die Sulfocyanide in der Hitze zum Teil dissoziiert sind. *Lg.*

J. T. Conroy, O. Heslop und J. H. Shores. Die Einwirkung reduzierender Gase auf Sulfocyanide[1]. — Der Arbeit lag die Absicht zugrunde, durch Einw. reduzierender Gase auf Sulfocyanate Cyanide darzustellen. Die Versuche wurden derart ausgeführt, daß H bei einer Temperatur von etwa 600° durch die geschmolzenen Salze hindurchgeleitet und die entweichenden Gase durch H_2SO_4 und KOH absorbiert wurden. Bei *Kaliumsulfocyanat* verläuft die Rk. anscheinend nach den Gleichungen:

I. $KCNS + H_2 = KCN + H_2S$; II. $2KCN + H_2S = K_2S + 2HCN$.

HCN ist also als ein sekundäres Prod. anzusehen. Nebenher entsteht NH_3, das auf die Einw. von W. auf Cyanid oder Sulfocyanat zurückzuführen ist; jedenfalls ist Kaliumsulfocyanat schwer völlig trocken zu erhalten. Bei $1^1/_2$- bis $2^1/_2$stündiger Einw. des H wurden 90 bis 97 Proz. des Kaliumsulfocyanats zers. Im Mittel aus vier Bestimmungen betrug die Menge der Rk.-Prodd. in Prozenten des zers. Kaliumsulfocyanats: KCN = 72,5, H_2S = 72, HCN = 18, K_2S = 25, NH_3 = 5. *Natriumsulfocyanat* verhält sich bei der Einw. von H ähnlich; infolge seines höheren Wassergehalts entsteht jedoch mehr NH_3. *Calciumsulfocyanat* ergibt neben weißen Dämpfen nur Spuren von HCN und H_2S, der Rückstand bestand fast ausschließlich aus CaS. *Baryumsulfocyanat* liefert BaS und HCN neben etwas H_2S, es hinterbleibt kein BaCN. *Kupfersulfocyanat* hinterläßt Kupfersulfid neben etwas Metall, jedoch kein Cyanid, es entweichen H_2S, HCN und CS_2; gleichzeitig bildet sich ein rotes Sublimat, das beim Erhitzen NH_3 und HCN entwickelte. Leuchtgas und Acetylen wirken auf Kaliumsulfocyanat ähnlich ein wie H. *Lg.*

A. Goldberg. Kanarin und Pseudoschwefelcyan[2]. — Vorläufiger Bericht über die nachstehende ausführliche Abhandlung. *Lg.*

A. Goldberg. Zur Kenntnis des Schwefelcyans, des sogenannten Pseudoschwefelcyans und des aus Rhodansalzen erhaltenen gelben Farbstoffs[3]. — Vf. faßt das Ergebnis seiner Untersuchungen etwa folgendermaßen zusammen: Läßt man auf trockene Rhodanide der Alkalien oder Erdalkalien Halogene in äquivalenter Menge einwirken, so bilden sich H-freie, wirkliche Schwefelcyanprodd. Je nach der Höhe der angewandten Temperatur scheinen verschiedene isomere oder polymere Modifikationen des Schwefelcyans zu entstehen. Bei der Behandlung mit Alkali liefern nur die bei etwa 150° und etwas darüber erhaltenen Prodd. den gelben Farbstoff *Kanarin*, dessen Bildung nach den Gleichungen:

1. $xKSCN + xCl = xKCl + (CNS)_x$

2. $(CNS)_{12} + 6H_2O = \underbrace{H_6C_8N_8S_7O}_{\text{Kanarin}} + \underbrace{H_4C_3N_4S_2O}_{\text{gelber Körper (Nichtfarbstoff)}} + COS + H_2S_2O_3$

erfolgt. Die Ausbeute an Kanarin beträgt bis zu 40 Proz. des angewandten Rhodanids. Daneben entsteht in geringerer Menge, die aber stets konstant ist, ein gelber Körper, der in naher Beziehung zur Dithiomelanurensäure steht. Zers. man die alkalischen Filtrate vom Natriumsalz des Farbstoffs mit HCl, so scheidet sich S ab, der ein sekundäres Prod. ist und

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 20, 320—322. — [2]) J. pr. Chem. [2] 63, 41—48. — [3]) Daselbst, S. 465—495; 64, 166—181, 439—470.

nach der Gleichung $2\,COS + H_2S_2O_3 = H_2O + 4\,S + 2\,CO_2$ entsteht. Bei der Einw. von Halogenen, HNO_3, H_2O_2, Persulfaten u. a. auf wäss. Lsgg. von Rhodaniden entsteht ein von den eigentlichen Schwefelcyanprodd. völlig verschiedener Körper, das sogenannte *Pseudoschwefelcyan*. Dieses enthält als wesentliche Bestandteile H und O. Die Bildung dieses nicht einheitlichen Körpers verläuft nach einem verwickelten Vorgang, bei dem auch das Lösungswasser beteiligt ist. Je nach der Bereitungsweise werden Pseudoschwefelcyanprodd. in verschiedener Ausbeute und Zus. erhalten. Behandelt man die Pseudoschwefelcyanprodd. verschiedenster Herkunft mit Alkalien, so werden in allen Fällen Farbstoffprodd. gewonnen, die sowohl unter sich, als auch mit dem nach D. R.-P. Nr. 101804 erhaltenen gelben Farbstoff, dem Kanarin, identisch sind. Die Ausbeute an Farbstoff ist jedoch sehr gering, sie betrug im Höchstfalle bis zu 4 Proz. des angewendeten Rhodanids. Pseudoschwefelcyan und der eigentliche Farbstoff Kanarin sind wesentlich voneinander verschiedene Körper; letzterer bildet sich erst beim Behandeln der Pseudoschwefelcyanprodd. mit Alkali. Aus dem alkalischen Filtrate des schwer l. Na-Salzes scheiden verd. Säuren neben S einen gelben Körper aus, der keine Farbstoffnatur hat und dessen Menge stets das Mehrfache des zugleich erhaltenen Farbstoffs beträgt. Behandelt man dagegen das eigentliche H-freie Schwefelcyan auf dieselbe Weise, so ist der Farbstoff (Kanarin) das Hauptprod. Der aus dem H-freien Schwefelcyan entstehende gelbe Körper (Nichtfarbstoff) hat die Formel $H_4C_8N_4S_2O$, während die Zus. der aus den verschiedenen Pseudoschwefelcyanen erhaltenen gelben Körper merklich davon abweicht. Da das eigentliche Schwefelcyan, $(CNS)_x$, und die auf verschiedenem Wege hergestellten Pseudoschwefelcyane bei gleicher Behandlung denselben Farbstoff, aber in erheblich verschiedenen Mengen liefern, so daß er im ersteren Falle als Hauptumsetzungsprod., bei der Behandlung der Pseudoschwefelcyane als Nebenprod. angesehen werden kann, so ist anzunehmen, daß in den Pseudoschwefelcyanen gewisse Mengen des H-freien Schwefelcyans enthalten sind und daß nur diese bei der Bildung des Kanarins in Betracht kommen. Fällt man die in konz. H_2SO_4 gelösten Pseudoschwefelcyanprodd. mit W. wieder aus, so entstehen Körper, die mit den ursprünglichen Prodd. nicht mehr identisch, sondern ärmer und unter Umständen auch frei von O sind; ebenso ist der Gehalt an H ein geringerer. Bei der Behandlung mit Alkali liefern diese Körper wiederum Kanarin, anscheinend jedoch in geringerer Menge als die ursprünglichen Prodd. Es ist daraus zu schließen, daß bei der Behandlung mit H_2SO_4 eine Anhydrisierung wenigstens eines Teiles des ursprünglichen Prod. stattfindet, daß aber in dem durch W. wieder ausgefällten Prod. noch eigentliches Schwefelcyan, $(CNS)_x$, vorhanden ist. Dem Hauptbestandteil des ursprünglichen Pseudoschwefelcyans dürfte die Formel $H_4C_4N_4S_4O$, dem Hauptbestandteil des aus der Lsg. in konz. H_2SO_4 mit W. ausgefällten Prod. die Formel $H_2C_4N_4S_4$ zukommen. Letzteres ist also das Anhydrid des ersteren. Kanarin hat die empirische Formel $H_6C_8N_8S_7O$ oder ein mehrfaches derselben. Bei geeigneter Behandlung ergibt es Cyanursäure als Spaltungsprod., und es dürfte als konjugiertes Isotrithiocyanurderivat aufzufassen sein. Die den Isocyanurringen direkt ansitzenden H-Atome haben sauren Charakter. *Lg.*

Silicium.

André Blondel in Paris. Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern für elektrische Glühlampen aus Bor oder Silicium. [D. R.-P. Nr. 115708][1]. — *B* oder *Si* wird mit einem geschmolzenen oder in Lsg. befindlichen, C, B oder Si enthaltenden Bindemittel, z. B. Teer, Zucker, Gummi, vermischt und unter Druck zu Draht gepreßt, der alsdann in üblicher Weise geglüht wird. *Gthr.*

Julius A. Reich in Wien. Verfahren zur Abscheidung des Fluorsiliciums aus solches enthaltenden Gasen. [D. R.-P. Nr. 123885][2]. — Die *Fluorsilicium* enthaltenden Gase werden über die Hydrate der alkalischen Erden geleitet, die das Fluorsilicium absorbieren. Auf diese Weise werden die Abgase der Superphosphatfabriken vorteilhaft gereinigt. *Gthr.*

Alexander Just in Wien. Glühkörper für elektrische Glühlampen. [D. R.-P. Nr. 120875][3]. — Glühkörper von hohem, durch Temperaturzunahme wenig beeinflußtem Widerstand erhält man, indem man der aus Leitern erster Klasse, z. B. *C*, *B*, oder *Si*, bestehenden Grundmasse an Stelle der bisher verwendeten Oxyde oder Salze *Borstickstoff* oder *Siliciumstickstoff* beimischt, die Masse nach Zusatz eines Bindemittels (Steinkohlenteer) formt, in C-Pulver einbettet und unter Luftabschluß brennt. *Gthr.*

V. C. Butzureanu. Zur Darstellung der Metakieselsäure[4]. — Durch Behandlung von gelatinöser Kieselsäure mit absolutem Ä. und Benzin gelang es Norton und Roth[5], die Orthokieselsäure darzustellen. Vf. fand, daß gelatinöse Kieselsäure durch 90%igen A. in das Anhydrid der Orthokieselsäure, das auf diese Weise zuerst dargestellt worden ist, übergeführt wird. Es stellt ein weißes, sehr feines und leichtes, in verschlossener Flasche haltbares Pulver dar, dessen Glühverlust in fünf Fällen zu 21,6 bis 22,3 Proz. (berechnet 21,7 Proz.) ermittelt wurde. *Lg.*

William Windle Pilkington in Prescot und William Reginald Ormandy in St. Helens, Lancaster, England. Verfahren zum Reinigen von Kieselsäure, Silikaten usw. von Eisen. [D.R.-P. Nr. 120832][6]. — *Kieselsäure*, *Silikate*, *Tonerde* oder deren Mischungen werden, zerkleinert, mit gasförmigem Brennstoff zur Reduktion der Fe-Verbb. zu metallischem Fe erhitzt; der größere Teil des Fe wird mittels magnetischer Vorrichtungen und der Rest auf trockenem oder nassem Wege als $FeCl_3$ entfernt. *Gthr.*

G. Lunge und W. Lohöfer. Über die Entfernung der Kieselsäure aus alkalischen Laugen, insbesondere denjenigen des Sulfat-Celluloseverfahrens[7]. — Die Nutzbarmachung des bei der Zellstoffabrikation mit dem NaOH- und Na_2S-haltigen Laugen abfallenden Na_2SiO_3 durch Überführung des letzteren in NaOH mittels $Ca(OH)_2$ stößt in der Praxis deswegen auf Schwierigkeiten, weil das entstehende $CaSiO_3$ gallertartig ausfällt und schwer auszuwaschen ist. Vff. fanden, daß die Kieselsäure aus Alkalisilikatlsgg. so gut wie vollständig und auch in leicht filtrier-

---

[1]) Patentbl. 22, 10. — [2]) Daselbst, S. 1283. — [3]) Daselbst, S. 922. — [4]) Annales scientifiques de l'université de Jassy 1, 319—320; Ref. Chem. Centr. 72, II, 759. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. 18, 832. — [6]) Patentbl. 22, 878. — [7]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 1102—1110.

barer Form abgeschieden wird, wenn man CO_2 unter Erhitzung der Lsg. zum Sdp. bei einem Überdruck von etwa $^1/_2$ atm. einleitet. Setzt man das Einleiten der CO_2 nur so lange fort, als für die völlige Ausfällung der Kieselsäure erforderlich ist, so bleibt das vorhandene, für die Fabrikation wertvolle Na_2S unverändert. Das Na des Silikats geht dabei in ein Carbonat über, das annähernd der Formel $Na_2CO_3 + 2\,NaHCO_3$ entspricht. Zum Zwecke der weiteren Verwendung wird es mit der entsprechenden Menge $Ca(OH)_2$ kaustiziert. *Lg.*

G. Spezia. Löslichkeit des Quarzes in Natriumsilikatlösungen [1]. — Beim Erhitzen von Quarz bei 290 bis 310° in schwachen Natriumsilikat-Lsgg. verlor dieser erheblich an Gew., bei Platten und Kristallen traten Ätzfiguren auf; gleichzeitig hatte sich auf dem Boden und an den Wandungen des Tiegels neugebildete Kieselsäure abgesetzt. Bei 145° wirkt die Lsg. noch ein, bei Zimmertemperatur jedoch nicht mehr. Mit Hilfe eines eigens konstruierten App. wurde festgestellt, daß hoher Druck, selbst ein solcher von 2600 atm., bei gewöhnlicher Temperatur keine Rolle spielt; das Ergebnis dieser Versuche ist insofern wichtig, als es die Bildung der Quarzgänge erklärt. In größeren Tiefen mit hoher Temperatur vermögen schwache Natriumsilikatlsgg. Quarz zu lösen, der sich in höher liegenden Teilen der Erdrinde, in denen eine niedrigere Temperatur herrscht, wieder abscheidet. *Lg.*

W. Vernadsky. Zur Theorie der Silikate [2]. — Vf. berücksichtigt für den Versuch, die Konstitution der Silikate aufzuklären, zunächst die *einfachen Silikate*, welche in solche ohne Metalloxyde $R_2^{III}O_3$ und in solche mit Metalloxyden $R_2^{III}O_3$ zerfallen, von denen in erster Linie die *Alumosilikate* in Betracht kommen. Die einfachen Silikate sind Salze (oder Hydrate) und kompliziertere Additionsprodd. von Salzen (oder Hydraten). In den Alumosilikaten tritt Al_2O_3 sowohl als Säureanhydrid, als auch als Base auf, sie sind anscheinend als Anhydride, Hydrate oder Salze von komplexen Aluminokieselsäuren aufzufassen. Die einfachen Silikate zerfallen in zwei Gruppen: 1. Orthosilikate, 2. Metasilikate. Eine besondere Stellung nehmen die Opale und Halbopale ein. Die Alumosilikate zerfallen in Anhydride, Hydrate und Salze der verschiedenen Alumokieselsäuren und in Additionsprodd. zu jenen. Bei den Salzen ist zu unterscheiden zwischen solchen mit Chloritkern (I) und solchen mit Glimmerkern (II), denen folgende Formeln gegeben werden:

$$\text{I.}\quad OH{-}Al{<}^{O}_{O}{>}Si{<}^{O}_{O}{>}Al{-}OH \qquad \text{II.}\quad OH{-}Al{<}\begin{matrix} & O \\ & \| \\ O{-}&Si&{-}O \\ O{-}&Si&{-}O \\ & \| \\ & O \end{matrix}{>}Al{-}OH$$

Lg.

C. Doelter. Über die Bestimmung der Schmelzpunkte bei Mineralien und Gesteinen [3]. — Vf. hat mit Hilfe des Pyrometers die Schmelzpp. einer größeren Anzahl von Mineralien und Gesteinen bestimmt und be-

[1]) Atti R. Accad. d. sc. Torino 35, 14; Ref. Chem. Centr. 72, I, 908. — [2]) Zeitschr. Krist. 34, 37—66; Ref. Chem. Centr. 72, I, 849—850. — [3]) Tschermaks Mitt. 20, 210—232, 307—330; Ref. Chem. Centr. 72, II, 737; 826—827.

richtet in der Abhandlung ausführlicher über das von ihm angewendete Verfahren und die gemachten Beobachtungen. *Lg.*

E. Kochs und F. Seyfert. Über die Beurteilung von Email und der Schmelzbarkeit der Silikate [1]). — Es wird ein Verfahren angegeben, auf Grund dessen lediglich durch Berechnung der Grad der Schmelzbarkeit der Silikate, insbesondere auch aller bei einem pyrochemischen Prozeß entstandenen Prodd. von bekannter chemischer Zus. festgestellt werden kann. Die entwickelten Formeln ermöglichen es auch, die Schmelzbarkeit eines Silikats beliebig zu ändern, indem sich die nötigen Zuschläge berechnen lassen. *Lg.*

Armand Gautier. Gasförmige Produkte, welche in der Hitze von Eruptivgesteinen entwickelt werden. Einwirkung von Wasser auf Ferrosalze. Ursprung der vulkanischen Gase [2]). — Bei einer Temperatur von 800 bis 900° werden die folgenden Gesteine geglüht: Granit, Porphyr, Ophit, Lherzolit. Die hierbei entbundenen Gase werden aufgefangen und analysiert. Es sind hauptsächlich CO_2, H_2S, CO, CH_4, H_2, N_2. Die Annahme, daß die Gase im Gestein einfach okkludiert waren, muß zurückgewiesen werden, weil im Verlaufe einer Glühoperation die Zus. des Gases sich ändert. Vielmehr entstehen die Gase durch chemische Umsetzung. CO_2 rührt von der Dissoziation der Carbonate her, CO von der Einw. der Ferrosalze auf CO_2. Der H entsteht aus H_2O-Dampf und Ferrosalzen. Auf Grund von Versuchen, bei denen H_2O-Dampf bei 800° über Ferrosalze geleitet wurde, kommt Vf. zu dem Schluß, daß die 18 Proz. Konstitutionswasser, welche erst bei Rotglut entweichen, auf die Ferrosilikate unter Bildung von H und Ferroferrisilikaten einwirken. *Ba.*

M. Stoermer. Über Silikatanalysen [3]). — Die Methode von Rose gibt zwar genaue Resultate, nimmt aber zu viel Zeit in Anspruch. Die vom Vf. in allen Einzelheiten mitgeteilte Arbeitsweise, die sich in dessen Laboratorium bewährt hat, stellt eine Vereinfachung der Silikatanalyse dar. *Lg.*

Ferd. Schulz. Über Silikatanalysen [4]). — Bemerkungen zu der Abhandlung von M. Stoermer (vgl. voriges Referat). *Lg.*

Lehmann und Strohé. Über Silikatanalysen [5]). — Vff. kritisieren einige Angaben der von M. Stoermer (vgl. obiges Ref.) vorgeschlagenen Arbeitsweise und geben ergänzende Vorschriften zu dieser. *Lg.*

H. S. Washington. Chemische Untersuchung der Glaukophanschiefer [6]). — Die meisten Glaukophanschiefer lassen sich nach ihrem chemischen Charakter in zwei Gruppen einteilen, eine basische und eine saure. Die Schiefer der ersteren, größeren Gruppe bestehen vorwiegend aus Glaukophan und Epidot, oft reichlich mit Granat, Zoisit und Diallag vermengt. In ihrer chemischen Zus. stehen die Schiefer dieser Gruppe, die sich in eine kalkarme und kalkreiche Untergruppe einteilen läßt, den Gesteinen der Gabbrofamilie nahe, und es ist anzunehmen, daß sie meist aus diesen und ihren Tuffen entstanden sind; in einigen Fällen

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 719—728 (1901). — [2]) Bull. soc. chim. [3] 25, 402—413. — [3]) Chemikerzeit. 25, 809—811. — [4]) Daselbst, S. 953—954. — [5]) Daselbst, S. 1031—1032. — [6]) Sill. Amer. J. [4] 11, 35—59; Ref. Chem. Centr. 72, I, 534—536.

ist ihre Entstehung vielleicht auf Sedimente oder Schiefer ähnlicher Zus. zurückzuführen. Die basischen Glaukophanschiefer stehen in chemischer Beziehung den Amphiboliten und Eklogiten sehr nahe. Eine kleine, indessen weit verbreitete Gruppe von Glaukophanschiefern hat sauren Charakter und besteht vorwiegend aus Quarz, Glaukophan mit Glimmer und bisweilen Albit. Neben dieser scheint eine dritte, noch kleinere, den Dioriten ähnliche Gruppe zu existieren. Die Abhandlung enthält auch eine Übersicht über die chemische Zus. von 15 Glaukophanschiefern verschiedener Herkunft. *Lg.*

Ferruccio Zambonini. Über einen natronhaltigen Pyroxen aus der Umgegend von Oropa bei Biella [1]). — Es wurde die folgende chemische Zus. des Minerals gefunden: 53,54 Proz. SiO_2; 14,79 Proz. Al_2O_3; 5,14 Proz. Fe_2O_3; 14,83 Proz. CaO; 3,59 Proz. MgO; 7,73 Proz. Na_2O; 0,27 Proz. K_2O; 0,28 Proz. Glühverlust. Auf Grund dieser Zus. gibt Vf. dem Mineral die Formel: $8\,Na_2Al_2Si_4O_{12} . 2\,CaFe_2SiO_6 . CaAl_2Si_2O_6 . 6\,CaMgSi_2O_6 . 8\,CaSiO_3$. *Lg.*

E. Artini. Neues Mineral im Granit von Baveno [2]). — Das Mineral fand sich auf Quarz und Orthoklas in Gruppen von radial-strahligen Säulchen, die an Zeolithe erinnern. Härte $= 5^1/_2$, $D.^{20} = 2{,}72$, Kristallsystem monoklin mit 1,1751 : 1 : 0,7845 und $ac = 89^0\,17'\,19''$. Infolge Zwillingsbildung nach {100} entsteht ein rhombischer Habitus; nach diesem sind die obigen Konstanten aufgestellt. Die chemische Zus. ist 2,49 Proz. H_2O; 56,93 Proz. SiO_2; 15,42 Proz. Al_2O_3; 24,47 Proz. CaO; 0,12 Proz. MgO, 0,29 Proz. Na_2O, woraus sich die Formel $Ca_3Al_2Si_6O_{18} . H_2O$ ergibt. Als Namen für das Mineral wird *Bavenit* vorgeschlagen. *Lg.*

A. Rosati. Mikroskopisches und chemisches Studium von vulkanischen Gesteinen der Umgegend von Vizzini (Tal von Noto, Sizilien [3]). — Die Basalte von Vizzini haben im allgemeinen folgende Zus.: 52,6 Proz. SiO_2; 17,2 Proz. Al_2O_3; 2,4 Proz. Fe_2O_3; 8,6 Proz. FeO; 9,1 Proz. CaO; 7,2 Proz. MgO; 1,0 Proz. K_2O; 2,0 Proz. Na_2O; P_2O_5 in Spuren. Die Basaltfelsen bilden zwei voneinander verschiedene Varietäten, eine olivinische und eine nicht olivinische. *Lg.*

W. Jackson und E. M. Rich. Die Konstitution des Glases [4]). — In der Abhandlung werden zunächst die verschiedenen über die Konstitution des Glases herrschenden Ansichten erörtert und im Anschluß daran ein experimenteller Beitrag zur Lösung der Frage der Konstitution des Glases geliefert. Vf. geht bei den Versuchen von der Annahme aus, daß, wenn Glas eine chemische Verb. oder eine gegenseitige Lsg. von Silikaten darstellt, alle seine Teile die gleichen physikalischen Eigenschaften haben müssen; ist Glas dagegen ein Gemenge verschiedenartiger Substanzen, so ist es nicht ausgeschlossen, daß sich diese auf physikalischem Wege trennen lassen. Die Versuche ergaben, daß eine derartige Trennung möglich ist. Fein gepulvertes Bleiglas wurde einem Schlämmprozeß unterworfen und in dem abgeschlämmten Teile sowohl wie in dem Rückstande der prozentuale Bleigehalt bestimmt. Es zeigte sich bei einer Reihe von Versuchen übereinstimmend, daß der ab-

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 10, I, 240—244. — [2]) Daselbst [5] 10, II, 139—145. — [3]) Daselbst [5] 10, I, 18—23. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 20, 555—560.

geschlämmte Teil etwa 10 Proz. Pb weniger enthielt als der Rückstand. Das Verfahren wurde auch bei einigen Handelsgläsern und optischen Gläsern angewandt. Die chemische Zus. des abgeschlämmten Teiles und des Rückstandes zeigte bei den ersteren ähnliche Unterschiede, während solche bei optischen Gläsern nicht nachweisbar waren. Nach diesen Versuchen ist Glas als eine Mischung verschiedener Silikate und Oxyde anzusehen, die je nach der Art der Herstellung mehr oder weniger gleichmäßig ist. *Lg.*

J. Piccard. Plastizität und Adhäsivität des Glases bei gewöhnlicher Temperatur. Diamantschnitt [1]). — Vf. hat versucht, zahlenmäßige Belege für die Beantwortung der Frage beizubringen, ob ein feiner Spalt in einem Glaskörper bei gewöhnlicher Temperatur derart verwachsen kann, daß die Festigkeit des Körpers in meßbarer Weise wieder zunimmt. Aus seinen Versuchen geht hervor, daß die durch Diamantschnitt getrennten Glasteile sich bis zu einem gewissen Grade wieder vereinigen können oder daß die durch Druck oder Wärme erzeugten Spannungen und Verschiebungen sich in verhältnismäßig kurzer Zeit wieder ausgleichen, was eine Beweglichkeit der Glasmoll. voraussetzt. Die Adhäsivität oder mindestens die Plastizität des Glases bei gewöhnlicher Temperatur ist damit zahlenmäßig bewiesen. *Lg.*

L. Holborn und E. Grüneisen. Über die Ausdehnung von Porzellan und Glas bei hoher Temperatur [2]). — Die Arbeitsmethode ist bereits früher [3]) beschrieben worden. Zur Erzielung eines möglichst weitgehenden Temperaturausgleichs wurde bei diesen Bestimmungen ein drittes Heizrohr verwendet. Bei Berliner Porzellan beträgt die Ausdehnung λ für die Längeneinheit innerhalb eines Temperaturbereichs von 0 bis 625° bei einem cylindrischen Stabe (6,5 mm Durchmesser) $\lambda = \{3027t + 1{,}177t^2\} . 10^{-9}$, bei einem Stabe mit rechteckigem Querschnitt (5,5 × 6,5 mm) $\lambda' = \{3188t + 0{,}936t^2\} . 10^{-9}$. Bei etwa 700° wird die Zunahme der Ausdehnung kleiner, über 800° wächst sie schneller als vorher. Die infolge der Erhitzung eintretenden dauernden Änderungen sind verschieden; bei schneller Abkühlung eines auf 1000° erhitzten Stabes trat eine Verlängerung ein; andererseits ergab sich eine Verkürzung nach dem Erhitzen auf 750°. Bei öfterem Erhitzen verschwinden diese Änderungen. Eine Temperatur von 500° übt dem Anscheine nach keine Wirkung aus. Bezüglich der Ausdehnung einer aus Jenaer Borosilikatglas 59^{III} hergestellten Thermometerkapillare (5.2 mm äußerer Durchmesser), sowie eines aus demselben Material bestehenden massiven Stabes (5,7 mm Durchmesser) ergaben die Messungen, die sich auf Temperaturen bis zu 500° erstreckten, die Werte $\lambda = \{5814t + 0{,}804t^2\} . 10^{-9}$ bzw. $\lambda = \{5852t + 0{,}959t^2\} . 10^{-9}$. *Lg.*

E. Zschimmer. Beobachtungen über die Zersetzung verschieden zusammengesetzter Gläser unter Einwirkung von Luft und Staub [4]). — Vf. beobachtete die an der Oberfläche von 200 plan geschliffenen Glasstücken verschiedener Glasarten aus der optischen Werkstätte von Carl Zeiss-Jena innerhalb längerer Zeit — bis zu 7 Jahren — auftretenden Veränderungen, um ein Urteil über die „Haltbarkeit“ dieser

[1]) Ber. **34**, 3635—3639. — [2]) Ann. Phys. [4] **6**, 136—145. — [3]) Daselbst **2**, 506. — [4]) Chemikerzeit. **25**, 730—732.

Gläser für optische Zwecke zu gewinnen. Die chemische Zus. der Gläser war bekannt. Es zeigte sich, daß aus dem mikroskopischen Zersetzungsbilde eines jeden Glases der Charakter der chemischen Zus. erkannt werden kann und daß sich umgekehrt aus dieser voraussagen läßt, ob und in welcher Weise eine Veränderung der Glasoberfläche eintreten wird. Der Abhandlung sind sechs typische Zersetzungsbilder beigegeben. *Lg.*

F. Hundeshagen. Kristallisierte Gläser [1]). — In einem außer Betrieb gesetzten Glasofen hatte sich eine große Glasmasse infolge sehr langsamer Abkühlung unter den für die Entglasung günstigsten Verhältnissen befunden, so daß die Masse in verschiedener Weise erstarrt war. Es waren deutlich drei Erstarrungsformen zu unterscheiden, und zwar eine stengelig-faserige, eine rein sphärolithische und eine gestört sphärolithische, die sich, abgesehen vom Habitus, auch hinsichtlich ihrer feineren Struktur, sowie ihres chemischen und physikalischen Verhaltens voneinander unterschieden. Die chemische Analyse zeigte, daß es sich in allen drei Fällen um Körper handelt, die dem Wollastonit gleich sind; die kristallographische Untersuchung bestätigte dies. *Lg.*

Georg Berju. Methodik der chemischen Bodenuntersuchung [2]). — Auf Grund der Aufschließung des Bodens mit HCl läßt sich ein Urteil über die Assimilierbarkeit der im Boden enthaltenen P_2O_5- und K_2O-Mengen nicht fällen, eher scheint dies bei Verwendung von 1%iger Citronensäure möglich zu sein. Vf. stellte fest, in welcher Weise verschiedene Versuchsbedingungen auf das Ergebnis der Citratmethode einwirken. Er fand, daß die von Deyer vorgeschlagene Arbeitsweise, nach der 100 g Boden mit 1 Liter 1%iger Citronensäure aufgeschlossen werden, dem Behandeln mit konz. Lsgg. vorzuziehen ist, da aus einer verd. Lsg. von der gleichen Bodenmenge weniger absorbiert wird als aus einer konz. Aus den mit Böden verschiedenartigster Beschaffenheit angestellten Versuchen geht hervor, daß es bei der Bestimmung des l. CaO und K_2O für die Zwecke der Praxis genügt, den Boden 6 Stdn. lang und am nächsten Tage weitere 2 Stdn. lang auszuschütteln; auch für die Bestimmung von P_2O_5 ist dies Verfahren in den meisten Fällen anwendbar. Ferner wurden Versuche angestellt, um die geringe Citratlöslichkeit des K_2O in sandigem Lehm und Lehmboden zu erklären. Es zeigte sich, daß die Absorptionsfähigkeit dieser Böden für NH_3 und K_2O durch 1%ige Citronensäure nur sehr wenig geändert wird. *Lg.*

H. Puchner. Bestimmung der Trockensubstanz in Bodenproben [3]). — Das Ergebnis zahlreicher Untersuchungen von Torf- und mineralischen Bodenproben faßt Vf. folgendermaßen zusammen: Durch das gebräuchliche Erhitzen auf 105° läßt sich die Trockensubstanz nicht genau bestimmen. Es ist zweckmäßig, die mit gut schließenden, eingeschliffenen Deckeln versehenen Trockengläser erst dann in den Trockenschrank zu stellen, wenn dieser die Temperatur von 105° angenommen hat. Der Schrank ist möglichst gleichmäßig auf dieser Temperatur zu halten

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 686—687 (1901). — [2]) Landw. Vers.-Stat. 55, 19—31; Ref. Chem. Centr. 72, I, 795—796. — [3]) Landw. Vers.-Stat. 55, 309—324; Ref. Chem. Centr. 72, II, 373—374.

und die Trocknung, um eine Anhäufung von Heizgasen zu verhindern, in einem gut ventilierten Raume auszuführen. Die Trockengläser läßt man im Exsiccator erkalten und lüftet deren Deckel kurz vor dem Wägen. *Lg.*

Carlo Montanari. Schnelle Bestimmung der Nitrate in Böden [1]. — Das Verfahren stellt eine Modifikation der von Grandval und Lajoux [2] zur Bestimmung der HNO_3 in der Luft und im Wasser angegebenen kolorimetrischen Methode dar und wird folgendermaßen ausgeführt: 10 oder 20 g der Bodenprobe werden mit 100 ccm W. öfter umgeschüttelt, nach einigen Stunden 50 ccm der filtrierten Fl. mit 1 bis 2 g Tierkohle behandelt und 10 oder 20 ccm des Filtrats zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wird mit dem Reagens von Grandval und Lajoux (3 g Phenol in 37 g konz. H_2SO_4) behandelt, mit wenig W. verdünnt, mit NH_3 übersättigt und dann mit W. so weit verdünnt, daß die Fl. einer Vergleichslsg. mit bekanntem Nitratgehalt entspricht. Als solche wählt man zweckmäßig eine Lsg., die 0,7214 g KNO_3 = 0,001 g N in 1 Liter enthält. 10 ccm dieser Lsg. werden unter denselben Bedingungen wie die zu untersuchende Lsg. behandelt. Die Vergleichung geschieht mit Hilfe des Kolorimeters oder zweier gleicher Röhren. *Lg.*

D. Meyer. Die Kalkverbindungen der Ackererden und die Bestimmung des assimilierbaren Kalkes im Boden [3]. — In 26 Bodenproben wurde der Gehalt an Kalk bestimmt, und zwar in der Weise, daß die verschiedenen Korngrößen, sowie auch die durch wechselnde Konzz. von HCl erhaltenen Lsgg. gesondert behandelt wurden. Die Wirkung verschiedenartiger Kalkverbb. und der Kalkverbb. verschiedener Bodenarten ist durch Vegetationsversuche ermittelt worden. Ferner wird über die analytischen Methoden zur Bestimmung der Kalkbedürftigkeit der Ackerböden berichtet. Zu dessen Ermittelung hat Vf. das von Kellner angegebene Verfahren abgeändert, und zwar werden 25 g des durch ein Sieb von 2 qmm Maschenweite gehenden Bodens mit 100 ccm 10%iger NH_4Cl-Lsg. 3 Stunden bei 100° digeriert, auf 250 ccm gebracht und durch ein gehärtetes Filter filtriert. Sodann wird der 10. Teil der Gesamtlsg. auf 80 bis 90 ccm verd. und nach schwachem Ansäuern mit Essig- oder Citronensäure in der Siedehitze mit Ammoniumoxalat versetzt und der Niederschlag in der üblichen Weise behandelt. *Lg.*

Eduard Hotter. Zur Bestimmung des Kalkes in Bodenproben [4]. — Als Lösungsmittel für den wirksamen Kalk des Bodens, auch wenn dolomitische Kalksteine vorhanden sind, hält Vf. heiße verd. Essigsäure für besonders geeignet und schlägt daher zur Bestimmung des ll. CaO folgende direkte, leicht ausführbare Methode vor. 20 g des getrockneten und gesiebten Bodens werden mit 50 ccm 20%iger Essigsäure ½ Stunde lang im Wasserbade erhitzt und die Lsg. auf 250 ccm aufgefüllt. Nach 12 stündigem Stehen fällt man in 200 ccm der klaren Fl. den Kalk mit Ammoniumoxalat und führt ihn in CaO über. Der Niederschlag ist in nur geringem Maße mit Fe- und Mn-Verbb., sowie mit

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. **34**, 690—693; Ref. Chem. Centr. **72**, II, 793—794. — [2]) Compt. rend. **101**, 62; JB. f. 1885, S. 1909. — [3]) Landw. Jahrb. **29**, 913—1000; Ref. Chem. Centr. **72**, I, 267—269. — [4]) Zeitschr. landw. Vers.-Wesen Österr. **4**, 632—636; Ref. Chem. Centr. **72**, II, 235.

SiO_2 verunreinigt; durch Auflösen in stark verd. HNO_3 und abermalige Fällung kann er vollkommen rein erhalten werden. Für 20 g des angewendeten Bodens wird ein Vol. von 10 ccm in Anrechnung gebracht. Aus dem gefundenen CaO läßt sich die Menge des im Boden enthaltenen $CaCO_3$ nicht berechnen. In den meisten Fällen wurde bei einer nebenher vorgenommenen CO_2-Bestimmung weniger CO_2 gefunden, als dem vorhandenen CaO entspricht. Demnach greift 20%ige verd. Essigsäure auch andere Kalksalze an. *Lg.*

Wilhelm Knabe in Warstein in W. Verfahren zur Herstellung eines dauernd plastisch bleibenden Modelliertons. [D. R.-P. Nr. 121766][1]). — Neben den bekannten Zusätzen wie Terpentin, Glycerin od. dgl. wird dem *Ton* Vaseline od. dgl. zugesetzt. *Gthr.*

Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont u. Cie. in Winkel, Rheingau. Zur Aufnahme von Kontaktsubstanzen dienende Tonkörper. [D. R.-P. Nr. 119279][2]). — Man stellt Kugeln usw. aus gesintertem, nicht aufsaugefähigem Material her und trägt auf diese eine dünne, poröse *Tonschicht* auf, die mit der Unterlage durch Brennen verbunden wird. Taucht man einen solchen Tonkörper in *Pt-Lsg.* ein, so wird diese nur von der dünnen, porösen Schicht absorbiert, und man erhält einen Kontaktkörper, der bei geringem Verbrauch an Pt durch eine möglichst große und zweckentsprechend geformte Oberfläche ausgezeichnet ist. *Gthr.*

Albert Gardner Clark in Cincinnati, V. St. A. Verfahren zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit von Gegenständen aus feuerfestem Ton. [D.-R.-P. Nr. 124541][3]). — Auf feuerfesten *Ton* bringt man ein schmelzbares Material, wie *Wasserglas*, und auf dieses ein basisches Material, wie *Magnesia*, *Dolomit* od. dgl., auf und erhitzt, um den basischen Überzug an die Tonmasse anzusintern. *Gthr.*

Berthold Finkelstein in Leipzig-Lindenau. Verfahren zur Herstellung von wasserdichten und säurefesten Gefäßen und Isolierkörpern. [D. R.-P. Nr. 122587][4]). — *Poröse Baumaterialien*, wie Sandstein, Ton usw., werden geformt und mit *geschmolzenem S* getränkt. *Gthr.*

E. Leduc. Neue Anwendungen von Puzzolanen[5]). — Cement, dessen wirksamer Bestandteil $SiO_2 . 3CaO$ ist, wird, wenn er mit H_2O in Berührung ist, so verändert, daß vorgenanntes Silikat in ein weniger basisches Silikat und CaO sich zers. Mischt man daher dem Cement noch Puzzolan bei, so kann man ersteren verbessern, weil sich dann der frei gemachte CaO mit der SiO_2 des Puzzolans verbinden kann. *Tr.*

Max Lorenz in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Mörtel und künstlichen Steinen aus Kalk und einem löslichen Silikat. [D. R.-P. Nr. 120471][6]). — Zur Überführung der *Kieselsäure* in eine leichter verbindungsfähige Form wird das *Silikat*, z. B. *Wasserglas*, mittels eines Salzes eines in der Reihe der elektronegativen bis elektropositiven Metalle vor dem Ca stehenden Metalles, z. B. des Fe, zers. und die Kieselsäure an dieses Metall gebunden, worauf sie letzterem durch zugesetzten Kalk unter Bildung von Kalksilikat wieder entzogen wird. *Gthr.*

---

[1]) Patentbl. 22, 1052. — [2]) Daselbst, S. 566. — [3]) Daselbst, S. 1511. — [4]) Daselbst, S. 1227. — [5]) Monit. scientif. [4] 15, II, 633—635. — [6]) Patentbl. 22, 800.

Markl. Ein neuer Apparat für die aräometrische Bestimmung der Mauerfeuchtigkeit [1]). — Das Verfahren beruht, wie Vf. schon früher angegeben hat [2]), darauf, daß das im Mörtel enthaltene W. beim Schütteln mit starkem A. von diesem aufgenommen wird und so aräometrisch bestimmt werden kann. Der beschriebene App. gestattet, ohne weitere Rechnung den Gehalt des Mörtels an W. unmittelbar in Prozz. abzulesen. *Lg.*

Valdemar Kjeldsen in Beckum-Ennigerloh. Verfahren zur Herstellung eines vermahlfähigen Rohgemenges für die Portlandcementfabrikation. [D. R.-P. Nr. 121896] [3]). — Das feuchte Rohgemenge für die *Portlandcementfabrikation* wird ohne Vortrocknung mit wenig gebranntem Kalk versetzt, der während der Zerkleinerung das W. bindet. *Gthr.*

Ferdinand Brünjes in Langelsheim a. Harz. Verfahren zur Gewinnung der Cement bildenden Materialien aus baryum- und zinkhaltigen Kupferschlacken. [D. R.-P. Nr. 120472] [4]). — Aus den fein gemahlenen Ba- und Zn-haltigen *Cu-Schlacken* scheidet man die nicht *Cement* bildenden Schlackenteile durch Schlämmen ab. *Gthr.*

Sally Wormser in Oppeln. Verfahren zur Herstellung von dunkel gebranntem Portlandcement. [D. R.-P. Nr. 122300] [5]). — Dunkelfarbiger *Cement* wird erhalten, wenn der Cementrohmasse vor dem Brennen Chlorkalk und — sofern sie arm an Fe-Verbb. ist — geringe Mengen Fe_2O_3 zugesetzt werden. *Gthr.*

Karl Zulkowsky. Zur Erhärtungstheorie der hydraulischen Bindemittel [6]). — Bekanntlich zerfallen kalkreiche Hochofenschlacken beim langsamen Abkühlen pulverförmig; kühlt man sie aber durch Einleiten in W. rasch ab, so zerfallen sie nur zu einem groben Sand, der hydraulische Eigenschaften besitzt. Vf. glaubte, diesen Granulierungsprozeß durch die Annahme erklärt zu haben, daß das basische Metasilikat den Hydraulit darstelle, der aber nur bei einer sehr hohen Temperatur durch eine intramolekulare Atomverschiebung gebildet wird und beim langsamen Abkühlen ganz oder teilweise in eine inaktive Modifikation, die Orthoverb., übergehe, daß diese Umlagerung aber durch eine plötzliche Abkühlung verhindert werde. Die Beobachtung, daß der Hydraulit besonders bei Ggw. von Kalk erstarrt, sowie andere Tatsachen sprachen dafür, daß der Portlandcement auch nichts anderes sei als eine hochbasische Silikattonerdeschlacke derselben Konstitution wie die granulierte Hochofenschlacke. Um den Ansichten über die Natur der hydraulischen Bindemittel eine weitere Stütze zu geben, versuchte Vf. mit Erfolg, einige Hydraulite darzustellen; es gelang ihm auch zunächst, das *Dicalciummetasilikat*, $SiO_2, 2\,CaO$, in 2 Modifikationen zu erhalten, von denen die eine ein Hydraulit und die andere inaktiv war. Die nicht aktive Modifikation ist das Orthosilikat I, die aktive Modifikation das basische Metasilikat II.

$$\text{I.}\quad Si\begin{cases} O \\ O \end{cases}\!\!>Ca \;\; \begin{cases} O \\ O \end{cases}\!\!>Ca \qquad\qquad \text{II.}\quad SiO_2<^{O\,.\,Ca}_{O\,.\,Ca}>O.$$

[1]) Arch. Hyg. 38, 367—371; Ref. Chem. Centr. 72, I, 61. — [2]) Arch. Hyg. 34, 87—100. — [3]) Patentbl. 22, 1052. — [4]) Daselbst, S. 801. — [5]) Daselbst, S. 1130. — [6]) Chem. Ind. 24, 290—296, 318—321, 345—348, 369—374, 420—423, 445—449.

Die Erhärtung des letzteren durch W. ist darauf zurückzuführen, daß nach der Gleichung

$$\mathrm{Si\,O}{<}{\mathrm{O\,.\,Ca{-}OH} \atop \mathrm{O\,.\,Ca{-}OH}} = \mathrm{Si}{<}{\mathrm{O} \atop \mathrm{O}}{>}\mathrm{Ca} + \mathrm{Ca(OH)_2}$$

die Wasseraufnahme mit einer sofortigen Abspaltung des einen Kalkmol. verbunden ist, und daß das hierbei entstehende Monocalciummetasilikat quillt und die Poren der feuchten und starr gewordenen Masse mit steigendem Druck anfüllt. Das bei der Umsetzung von Dicalciummetasilikat sich bildende Hydrat enthält theoretisch 9,45 Proz. Hydratw.; der prozentuale Hydraulitgehalt eines Gemisches von Ortho- und Metasilikat läßt sich, wenn w der gefundene Wassergehalt und H der Hydraulitgehalt ist, nach der Formel $H = \frac{100\,w}{9{,}45}$ bestimmen. Die Herstellung des Dicalciummetasilikats in reinem Zustande gelang nicht. Selbst bei Anwendung eines Devilleschen Ofens für Heizung mit Retortengraphit wurde ein nur etwa 43 Proz. Hydraulit enthaltendes Prod. erhalten. Wurde das Schmelzvermögen durch Ersatz eines Teiles des CaO durch BaO gesteigert, so resultierte eine Masse, die 4,9 Proz. Hydratw. band. Diese beiden Versuche würden auf ein Silikat von der Formel $2(SiO_2, 2\,CaO), H_2O$ hindeuten, dessen Bildung aber nach Ansicht des Vfs. unmöglich ist. Durch Zusatz von B_2O_3 läßt sich ein glasiges Prod. erhalten; da Vf. die Eigenschaften des dabei entstehenden $B_2O_3 . 4\,CaO$ vorher festgestellt und dabei gefunden hatte, daß diese Verb. $2\,H_2O$ unter Abspaltung der halben Kalkmenge aufnimmt, so ließ sich berechnen, wie groß der Hydratwassergehalt des aus einer borsäurehaltigen Schmelze resultierenden Hydrats sein muß. Die erhaltene porzellanähnliche Masse erfordert zur Hydratisierung 1 Mol. W., womit der Beweis erbracht ist, daß die hydraulische Verb. ein Dicalciummetasilikat darstellt. Die Annahme, daß im Portlantcement die Kieselsäure als *Tricalciumsilikat*, $SiO_2, 3\,CaO$, vorkomme, kann Vf. nicht bestätigen. Bei einem Versuch mit der dieser Formel entsprechenden Mischung wurde ein Gemisch von Kalk, Dicalciumorthosilikat und Dicalciummetasilikat erhalten. Es werden sodann weitere Hydraulite beschrieben. Beim *Kalkbaryummetasilikat*, SiO_2, CaO, BaO, verläuft die Hydratisierung nach folgender Gleichung:

$$\mathrm{Si\,O}{<}{\mathrm{O\,.\,Ca} \atop \mathrm{O\,.\,Ba}}{>}\mathrm{O} + \mathrm{H_2O} = \mathrm{Si\,O}{<}{\mathrm{O} \atop \mathrm{O}}{>}\mathrm{Ca} + \mathrm{Ba(OH)_2}.$$

Die tatsächlich gefundene Menge W. entsprach genau der für 1 Mol. erforderlichen. Die Wasseraufnahme des *Dibaryummetasilikats*, $SiO_2, 2BaO$, verläuft viel rascher als bei der entsprechenden Ca-Verb. Dabei bildet das Silikat eine äußerst harte Masse, die aber unter weiterer Einwirkung von W. $Ba(OH)_2$ unter Bildung von saurem Silikat abgibt. Ferner wurden das *Dimagnesiumsilikat*, $SiO_2, 2\,MgO$, und das bereits erwähnte *Tetracalciummetaborat*, $B_2O_3, 4\,CaO$, dargestellt. Das Verhalten des Dimagnesiumsilikats legt die Wahrscheinlichkeit nahe, daß die freie Magnesia an dem *Treiben* des Cementes die Schuld trägt. Die Wasseraufnahme des *Dicalciumaluminats*, $Al_2O_3, 2\,CaO$, erfolgt nach der Gleichung

$$\mathrm{Al_2O_3 . 2\,CaO} + 4\,\mathrm{H_2O} = \underbrace{\mathrm{Al_2O_2(OH)_4}}_{\text{Tonerdedihydrat}} + 2\,\mathrm{Ca(OH)_2}.$$

Es wird somit der gesamte Kalk und die Tonerde hydratisiert; zwischen Kieselsäure und Tonerde besteht demnach, im Gegensatz zu der früheren Vermutung des Vfs., keine Analogie. Der Grund der erheblichen Erhärtung ist in dem Quellungsvermögen der verschiedenen Tonerdehydrate zu suchen. Die gänzliche Abspaltung des Kalkes findet seine Erklärung in dem schwächeren Säurecharakter der Tonerde. Auch beim *Monocalciumaluminat*, Al_2O_3, CaO, erfolgt bei der Wasseraufnahme eine völlige Abspaltung des Kalkes, d. h. auch diese Verb. ist ein Hydraulit; er wird in kurzer Zeit beispiellos hart. Der Hydratationsprozeß vollzieht sich nach der Gleichung

$$Al_2O_2\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}\!>\!Ca + 2H_2O = \underbrace{Al_2O_2\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH}}_{\text{Tonerdemonohydrat}} + Ca(OH)_2.$$

Die große Härte erklärt sich zum Teil durch die kleine Menge des abgespaltenen Kalkhydrats und zum Teil durch das größere Quellungsvermögen des Tonerdemonohydrats. Das *Dibaryumaluminat*, Al_2O_3, 2BaOH, verhält sich in chemischer Beziehung ganz analog wie die entsprechende Ca-Verb. Bei einem *Kaolincement mit den Bestandteilen* $2(SiO_2, 2CaO)$ und $(Al_2O_3, 2CaO)$ wurde Zettlitzer Kaolin von der Zus. $2SiO_2$, Al_2O_3, $2H_2O$ verwandt, der als Urbild des gewöhnlichen, für die Portlandcementdarst. benutzten Tones gelten kann. Die durch Analyse und Berechnung gefundenen Hydratwassermengen stimmten hinreichend gut überein und beweisen aufs neue, daß die für die einzelnen Verbb. gefundenen Wassermengen richtig sind. Die Hydratisierung eines *Kaolincementes mit den Bestandteilen* $2(SiO_2, 2BaO)$ und Al_2O_3, 2BaO war deswegen besonders interessant, da der Abbau der basischen Ba-Silikate weiter geht als bei den entsprechenden Ca-Verbb. und unter Umständen vollständig sein kann. Außerdem sind die Herstellung und die Eigenschaften des *Di-* und *Monocalciumferrits*, Fe_2O_3, 2CaO und Fe_2O_3, CaO, des *Dicalciumorthostannats*, SnO_2, 2CaO, sowie des *Dicalciumplumbats*, PbO_2, 2CaO, beschrieben. Sämtliche Verbb. haben ausgesprochen hydraulische Eigenschaften. Bemerkenswert ist, daß die Hydratisierung des Monocalciumferrits nicht wie bei der analogen Al-Verb. verläuft, sondern unter Bildung eines sauren Kalkferrits, die in folgender Gleichung ihren Ausdruck findet:

$$2\left[Fe_2O_2\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}\!>\!Ca\right] + H_2O = \genfrac{}{}{0pt}{}{Fe_2O_2\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}}{Fe_2O_2\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{}{O}}\!>\!Ca + Ca(OH)_2.$$

Da durch die Untersuchungen des Vfs. die Zus. und der Hydratwassergehalt aller hydraulischen Verbb., aus denen der Portlandcement besteht, bekannt ist, so ist es möglich, aus der Analyse eines Cementes die näheren Bestandteile und die Menge des zur Erhärtung erforderlichen Bindungsw. zu berechnen. Daß dies praktisch durchführbar ist, zeigte Vf. gemeinschaftlich mit R. Fürstl von Teicheck an dem *Portlandcement aus der Fabrik Stettin-Züllchow*, dessen Zus. genau ermittelt wurde. Bei der Berechnung muß die Tonerde stets als Al_2O_3, 2CaO und nicht, wie dies vielfach geschieht, als Al_2O_3, 3CaO in Rechnung gesetzt werden. Auf Grund der Erfahrungen, die Vf. bei der Darst. der Hydraulite machte, lassen sich die beim Brennen des Cementes

sich abspielenden Prozesse verfolgen. Nimmt man der Einfachheit halber an, daß nicht der gewöhnliche eisenschüssige, alkalihaltige Ton, sondern reiner Kaolin und reines $CaCO_3$ verwendet werde, so wird aus der Tonsubstanz, deren Zus. der Formel

```
                  O
HO.SiO.Al/   \Al.SiO.OH
         |       |
         OH      OH
```

entspricht, zunächst durch Einw. zweier Moll. Kalk die Kalkverb. des ganzen Atomkomplexes gebildet, und zwar

```
              O
O.Si.O.Al<>Al.O.Si.O.
|             Ca           |
|_____________Ca___________|
```

Durch Einw. eines dritten Kalkmol. wird diese intermediäre Verb. in die drei Kerne der Kieselsäure und Tonerde gespalten unter Bildung von $2(SiO_2, CaO)$ und Al_2O_3, CaO, wobei der ursprüngliche Sättigungsgrad $^2/_3$ auf 1 erhöht wird. Der entstandene kieselsaure Kalk ist an sich kein Hydraulit, er zeigt jedoch namentlich bei Ggw. von Kalk quellende Eigenschaften. Das Monocalciumaluminat ist ein Hydraulit, der Kalk unter Bildung von Tonerdemonohydrat mit quellenden Eigenschaften abspaltet. Durch fortgesetzte Einw. eines weiteren Kalkvorrates entstehen aus den beiden Monocalciumverbb. allmählich die gesättigteren Hydraulite $SiO_2, 2CaO$ und $Al_2O_3, 2CaO$ und, falls noch ein Überschuß an Kalk vorhanden ist, wird dieser im totgebrannten Zustande zurückbleiben. In den gewöhnlichen Fällen enthält die Cementmischung außer dem Ton freie SiO_2, Fe_2O_3 und Alkalien, aus denen sich bei der Erhitzung gesättigte Verbb. bilden, so daß das Endergebnis in der Bildung der hydraulischen Verbb. der Si_2O_3, des Al_2O_3 und des Fe_2O_3 neben etwas Alkalisilikat besteht. *Lg.*

H. Bornträger. Über eine neue Art, Cement abzubinden [1]). — Ein Zusatz von Wasserglas zu Cement (20 Tle. Wasserglas von der D. 1,4, 100 Tle. Cement, 35 bis 100 Tle. W.) bewirkt ein schnelles *Abbinden* und gestattet auch das *Gießen*, wenn die Wassermenge unter 100 Proz. bleibt. Die Cemente sind indessen weicher als die auf die gewöhnliche Weise erhärteten. Bei einem Zusatz von mehr als 100 Tln. W. bilden sich zwei Schichten, eine gelatinöse, anscheinend $Al(OH)_3$-haltige, und eine, in der an 100 Tle. Cement 170 Tle. Wasser gebunden sind. Diese Schicht erhärtet allmählich, jedoch wird sie mit der Zeit rissig. *Lg.*

O. Rebuffat. Die Sulfoaluminate des Calciums und die Zersetzung von Bauten, die in Portlandcement ausgeführt sind, durch Meerwasser [2]). — Die Versuche erstreckten sich auf das Verhalten von Sulfoaluminaten, sowie Ca-Aluminaten und -Silikaten auf Lsgg. von Magnesiumsalzen, NaCl, und auf Meerwasser. *Sulfoaluminate* werden durch $MgCl_2$-Lsgg. und durch Gemische von $MgSO_4$- und NaCl-Lsgg. schnell unter Bildung von $Al(OH)_3$ und $Mg(OH)_2$ angegriffen, während $MgSO_4$-Lsgg. allein kaum einen Einfluß ausüben. Ebenso energisch wie $MgCl_2$-Lsg. wirkt

---

[1]) Österr. Chemikerzeit. 4, 81—83; Ref. Chem. Centr. 72, I, 708. — [2]) Gazz. chim. ital. 31, I, 55—57; vgl. auch JB. f. 1900, S. 325.

eine 30%ige Lsg. von NaCl. Läßt man 1 g Substanz mit 200 ccm dieser Lsg. 12 Stunden stehen, so zeigt die Fl. stark alkalische Rk., gleichzeitig sind eine geringe Menge Al_2O_3 und größere Mengen SO_3 und CaO gelöst worden. Meerwasser zersetzt die Sulfoaluminate fast augenblicklich. Auf *Aluminate* und *Orthocalciumsilikate* wirkt Meerwasser ebenfalls ein. Die Fll. werden rasch alkalisch, und in der Lsg. finden sich reichliche Mengen CaO. Der Rückstand des Aluminats enthält neben größerer Menge Al_2O_3 noch CO_2 und SO_3, sowie ein wenig CaO und MgO. Aus dem Verhalten schließt Vf., daß bei den in Berührung mit Meerwasser stehenden Cementen die Bildung von Sulfoaluminaten nur vorübergehend und in kleiner Menge erfolgen kann. *Lg.*

Otto H. Klein u. S. F. Peckham. Anmerkungen über die Cementprüfung [1]). — Es handelt sich um die Cementanalyse, die Art und Weise, wie das Material zur Verarbeitung gelangt, und wie man es behufs Bestimmung der Bestandtle. in Lsg. bringt. Vff. halten an ihrer früheren Vorschrift, das nicht pulverisierte und nicht getrocknete Material mit 10%iger HCl behufs Bestimmung der wesentlichen Bestandtle. zu behandeln, fest. *Tr.*

Thos. B. Stillman. Die Bestimmung der Alkalien in Portlandcement und natürlichen Cementen [2]). — Bei der Untersuchung von Cementen kann mit Rücksicht auf die lange Dauer und die verhältnismäßig geringe Wichtigkeit der Alkalibestimmung vielfach auf diese verzichtet werden, wenn es sich um Porlandcement, dessen Gehalt an Alkali meist unter 3 Proz. liegt, handelt. Bei natürlichen Cementen, die 3 bis 9 Proz. enthalten, läßt sich die Alkalibestimmung nicht umgehen. Die früher [3]) vom Vf. angegebene Methode läßt sich dadurch abkürzen, daß man das Filtrat der Kalkfällung mit H_2SO_4 zur Trockne verdampft, den Rückstand bis zur Gewichtskonstanz glüht und dann wägt. Bestimmt man in ihm den Gehalt an MgO, so findet man die Summe der Alkalien aus der Differenz. *Lg.*

L. Blum. Zur Konstitution der Hochofenschlacke [4]). — Bei der Schlackenbildung im Hochofen wird angenommen, daß Al_2O_3 entweder sauren Charakter hat und daher SiO_2 vertreten kann, oder basisch ist und CaO ersetzen kann. Vf. hatte Gelegenheit, die Schlacken zu vergleichen, die ein Thomaseisen erzeugender Hochofen lieferte, in dem ausschließlich Minette verarbeitet wurde und in dem bei längerer Betriebszeit unter sonst gleichen Bedingungen die Beschickung so abgeändert wurde, daß sich eine tonerdeärmere Schlacke ergab. Aus dem die Basizität der Schlacke bedingenden S-Gehalt des Roheisens mußte sich daher in erster Linie ein Schluß über die Basizität der Schlacke ziehen lassen. Da dieser S-Gehalt konstant blieb, so verhält sich Al_2O_3 in bezug auf den basischen Charakter der Schlacke neutral; dieser ist allein abhängig von der Gegw. eines basischen Kalksilikats von der Formel $3CaO.2SiO_2$. *Lg.*

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 20, 539—544. — [2]) Sep.-Abdruck aus Stevens Institute Indicator. Octob., Hoboken; Ref. Chem. Centr. 72, II, 1369. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 15, 181. — [4]) Sep.-Abdruck aus Stahl u. Eisen 1901, Nr. 19, 6 S.; Ref. Chem. Centr. 72, II, 1132.

Zinn.

Dr. Brandenburg und Weyland in Kempen a. Rh. Verfahren zum Auslaugen von Zinnerzen, besonders Silikaten oder Zinnschlacken. [D. R.-P. Nr. 123764][1]). — *Zinnschlacken* werden, fein gemahlen, in sd. Bisulfatlsg. eingetragen. Hierbei erfolgt Zers. des Zinnsilikats und H-Entw., und die Masse wird durch Ausscheidung von Kieselsäure gallertartig. Die so erhaltene Lsg., welche bei Verwendung von Fe-haltigen Schlacken neben Sn- und Na-Sulfaten auch Eisensulfat enthält, wird filtriert und auf *Sn* oder *Sn-Verbb.* durch Ausfällen mit H_2S, Zn usw. oder auf elektrolytischem Wege weiter verarbeitet. *Gthr.*

Ernest Quintaine in Argenteuil (Frankr.). Verfahren zur elektrolytischen Ausfällung von Zinn in chemisch reinem Zustand. [D. R.-P. Nr. 118358][2]). — Man verwendet als Bad eine kalte oder heiße Lsg. von saurem *Zinnsulfat*, die durch ein Ammoniumsalz neutralisiert ist. Der Strom muß schwächer sein als bei der Cu-Elektrolyse, um unregelmäßige Abscheidungen zu vermeiden. *Gthr.*

Ernst Cohen. Physikalisch-chemische Studien am Zinn. (IV. Mitteilung. Beiträge zur Geschichte des grauen Zinns[3]). — Das Ergebnis der Abhandlung faßt der Vf. dahin zusammen, daß anzunehmen ist, daß die Umwandlungen, die das Zinn bei tiefen Temperaturen erleidet, bereits zur Zeit des Aristoteles beobachtet worden sind, während über ein analoges Verhalten des Bleies vorläufig nur Vermutungen bestehen. *Lg.*

Rafael Granja. Herstellung von Zinnfolie und Flaschenkapseln[4]). — Man unterscheidet hauptsächlich drei Sorten Folie: 1. Reine Zinnfolie, 2. Kompositionsfolie und 3. deutsche Folie. Während reine Zinnfolie ausschließlich Sn enthält, besteht Kompositionsfolie aus einer Bleischicht, die beiderseits mit einer Zinndecke belegt ist. Zur schnellen Erkennung dieser beiden Sorten bringt man einen Tropfen HNO_3 auf die zu prüfende Folie. Liegt reine Zinnfolie vor, so bildet sich augenblicklich ein weißer Fleck von Metazinnsäure, im anderen Falle gibt sich neben einer dünnen Lage von Metazinnsäure das darunter liegende Blei durch seine dunkle Farbe zu erkennen. Die Herstellung der Folien und Flaschenkapseln ist an der Hand von Zeichnungen der Maschinen eingehender beschrieben. Als Material für die Kapseln dient eine Folie aus Blei, die von beiden Seiten mit Zinn, dem zur Erzielung größerer Härte 1 Proz. Sb beigemengt ist, belegt ist. *Lg.*

Elmer Ambrose Sperry in Cleveland, V. St. A. Verzinnverfahren unter Benutzung eines Glanz- und Flußöls. [D. R.-P. Nr. 123659][5]). — Das zur Verwendung gelangende Öl besteht aus der Mischung eines Mineralöls von sehr hohem Sdp. mit einer ungesättigten Fettsäure, wie z. B. Ölsäure. *Gthr.*

Leon Guillet. Beitrag zur Kenntnis der Zinn-Aluminiumlegierungen[6]). — Vf. stellte nach dem bereits früher angegebenen Verfahren die Verbb. Al_4Sn und AlSn dar, indem er die dem Verhältnis Al_4Sn und Al_2Sn entsprechenden Mischungen im Perrotschen Ofen auf etwa

---

[1]) Patentbl. 22, 1364. — [2]) Daselbst, S. 464. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 36, 513—516; vgl. auch JB. f. 1900, S. 331 f. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 20, 1191—1192. — [5]) Patentbl. 22, 1369. — [6]) Compt. rend. 133, 935—937.

1000° erhitzte. Im ersteren Falle wurde eine sehr voluminöse Masse erhalten, die beim Behandeln mit verd. HCl einen deutlich kristallisierten Rückstand hinterließ. Die Zus. entsprach der Formel Al_4Sn; die Analyse ergab 51,87 und 51,95 Proz. Sn, berechnet 52,25 Proz. Sn. Aus der beim Erhitzen hinterbliebenen Masse konnten auch haarförmige Kristalle abgetrennt werden, die dieselbe Zus. aufwiesen. Bei Verwendung einer dem Verhältnis Al_2 : Sn entsprechenden Mischung ergab sich ein Rückstand, an dem zahlreiche, mit haarförmigen Kristallen und Lamellen ausgekleidete Drusen zu erkennen waren. Beim Behandeln mit verd. HCl blieb ein kristallinisches Pulver von der Zus. AlSn. Die Analyse ergab: 80,95 und 80,05 Proz. Sn; berechnet 81,37 Proz. Sn. *Lg.*

Otto Schmatolla. Nachweis von Zinn [1]). — Taucht man in eine Lsg. von Zinn in konz. Salzsäure ein Glas- oder Porzellanstäbchen, oder, was sich als besonders zweckmäßig erwies, ein enges, mit W. gefülltes Reagenzgläschen und bringt diese darauf in eine Bunsenflamme, so tritt eine intensive, blauweiße Flammenfärbung auf, die so lange anhält, bis die freie HCl verdampft ist. Durch Sb wird die Rk. nicht gestört. Wenn As in mehr als äquivalenter Menge vorhanden ist, so verhindert es die Flammenfärbung, und es entsteht ein dunkler Anflug von Arsen-Zinn; kocht man diesen mit konz. Salzsäure vorher aus, so tritt die Flammenfärbung deutlich auf. Mit der Rk. lassen sich minimale Mengen Sn nachweisen, wenn man das Eintauchen des Gläschens 4 bis 5 mal wiederholt. Am Platindraht bleibt die Färbung aus; andere Metalle geben die Rk. nicht. *Lg.*

H. Ost und W. Klapproth. Die Fällung des Zinns aus seinen Sulfosalzen und seine Trennung von Antimon durch Elektrolyse [2]). — Im Anschluß an ihre früheren Untersuchungen über die elektrolytische Fällung des Sb [3]) haben die Vff. versucht, Aufschluß über das Verhalten der Sulfosalze des Sn bei der Elektrolyse zu gewinnen. Durch umfangreiche Versuche, bei denen eine mit Diaphragma versehene Zersetzungszelle verwandt wurde, ist im einzelnen verfolgt worden, wie sich Zinn in Lsgg. von Na_2S und $(NH_4)_2S$, sowie in einem Gemisch dieser bei verschiedener Konz., Temperatur, Stromdichte und Versuchsdauer verhält. Die Ergebnisse dieser, sowie der früher mit Sb in der gleichen Richtung angestellten Versuche haben zur Ausarbeitung eines Verfahrens zur Trennung und Bestimmung von Sb und Sn geführt, das eingehend auf seine Brauchbarkeit geprüft worden ist. Es besteht in folgendem: In einem aliquoten Teile der Lsg. der Sulfide in Na_2S wird Sb allein bestimmt, indem die in den Kathodenraum gebrachte Lsg. mit 8 g Na_2S versetzt und auf etwa 90 ccm aufgefüllt worden ist; die anodische Diaphragmenzelle enthält eine 10- bis 12 %ige Na_2S-Lsg. Die Fällung erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur und einer Stromdichte von 0,1 bis 0,2 Amp. für 1 qdcm. Unter diesen Bedingungen lassen sich in 7 Stdn. 0,25 g Sb ausscheiden. Die Bestimmung von Sb + Sn erfolgt nebenher in einer besonderen Flüssigkeitsmenge. Nachdem alles Na_2S mittels $(NH_4)_2SO_4$ in Na_2SO_4 umgewandelt und die Fl. nach Zusatz von weiterem $(NH_4)_2S$ und Na_2SO_4 auf 80 bis 90 ccm gebracht worden ist, wird die Lsg. auf

[1]) Chemikerzeit. 25, 468. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 817—828 (1901). — [3]) Daselbst 13, 827—829; JB. f. 1900, S. 263.

70° erwärmt; die Diaphragmenzelle wird mit einer 2 Proz. $(NH_4)_2SO_4$ und 80 Proz. $Na_2SO_4 . 10 H_2O$ enthaltenden Lsg. beschickt. Man elektrolysiert bei einer Temperatur von 70° mit einer Stromstärke von 0,3 bis 0,7 Amp. für 1 qdcm und einer Anfangsspannung von weniger als 2 Volt. Die Fällung ist nach 2 Stdn. beendet. Die Kathode wird dann, um den S-haltigen Niederschlag zu reduzieren, in einer besonderen Zelle, die auf 125 ccm 25 g $Na_2SO_4 . 10 H_2O$ enthält, mit 0,5 bis 1 Amp. noch $^1/_2$ Stde. lang elektrolysiert. Ein für vorstehend beschriebene Trennung und Bestimmung von Sb und Sn geeigneter App. ist beschrieben und abgebildet. *Lg.*

J. A. Muller. Die Bestimmung des Zinns nach dem Verfahren von Lenssen [1]. — Vf. beschreibt die Einzelheiten der Arbeitsweise, die von ihm zur Nachprüfung des von Lenssen [2] vorgeschlagenen Verfahrens angewandt wurde. *Lg.*

Fred. Ibbotson und Harry Brearley. Die Analyse der Weißmetalle [3]. — Bei der titrimetrischen Bestimmung des Sn nach Reduktion des $SnCl_4$ zu $SnCl_2$ mit metallischem Fe ist zu beachten, daß man die Abkühlung in einer CO_2-atm. vornimmt, da die Lsg. des $SnCl_2$, besonders, solange sie heiß ist, aus der Luft oder dem W. O aufnimmt. Sind gleichzeitig Sb-Chloride vorhanden, so werden diese durch Fe zu Sb red. Filtriert man dieses in der Kälte ab, so muß das Sn-haltige Filtrat nochmals red. werden, beim Filtrieren in der Wärme andererseits geht Sb infolge der Einw. des bei Berührung mit der Luft entstandenen $SnCl_4$ in Lsg. Die Beseitigung des metallischen Sb vor der Titration des $SbCl_2$ mit Jod ist aber, wie Vff. zeigen, überhaupt nicht erforderlich, da es die Titration in nicht erheblichem Maße stört. Ein besonders günstiges Verhalten zeigt das geschmolzene und pulverisierte Sb gegen $SnCl_4$-Lsgg. Während Sb, das mit metallischem Fe aus seinen Lsgg. abgeschieden worden ist, immerhin eine noch deutlich merkliche Einw. auf $SnCl_4$-Lsgg. *in der Kälte* ausübt, ist jenes dagegen vollkommen indifferent; *in der Hitze* red. es $SnCl_4$ rasch zu $SnCl_2$. Vf. empfiehlt seine Verwendung daher an Stelle des sonst gebräuchlichen Fe oder Zn. Er führte auch eine Reihe von Sn-Bestimmungen nach diesem Verfahren bei Ggw. von Fe, Mn, Al, Cr, Pb, Sb, Bi, Zn, Ni, Co, Hg, Cu, S, P, As, W und Mo aus und fand, daß die Ggw. der meisten dieser Elemente keinen störenden Einfluß ausübt. *Lg.*

J. A. Muller. Über die Analyse der Zinnmineralien [4]. — Das Verfahren zur Bestimmung von Sn in SnO_2-haltigen Erzen nach Hampe [5] beruht darauf, daß das Erz mit H aufgeschlossen und die Menge des entstandenen Sn nach dem Auflösen in HCl auf üblichem Wege ermittelt wird. Vf. prüfte die Angabe nach, ob die von Hampe vorgeschriebene 1- bis 2 stündige Erhitzung im H-Strome genügt, und fand bei mehreren Proben Kassiterit, daß nach dieser Zeit die Reduktion noch nicht beendet ist, daß aber eine 3 stündige Erhitzung ausreicht. Wenn neben SnO_2 keine reduzierbaren Körper vorhanden sind, z. B. Quarz, Muscovit und Topas, so läßt sich die Menge des Sn mit annähernder Genauigkeit aus dem

---

[1] Bull. soc. chim. [3] 25, 1002—1004. — [2] J. pr. Chem. 78, 200; JB. f. 1859, S. 656. — [3] Chem. News 84, 167—168. — [4] Bull. soc. chim. [3] 25, 1004—1007. — [5] Chemikerzeit. 11, 19; JB. f. 1887, S. 2418.

Gewichtsverlust berechnen. Andere Mineralien können durch Behandeln mit Königswasser, neutraler Ammoniumnitratlsg., ($PbSO_4$), und Ammoniak, (MoO_3 und WoO_3), vor dem Aufschließen entfernt werden. Vf. suchte das Reduktionsverfahren auch für die Bestimmung des Sn im Zinnkies anzuwenden. Dieser wurde in einer Muffel zur dunkeln Rotglut erhitzt und der Rückstand mit HNO_3 und Königswasser behandelt. Das erhaltene Oxyd enthielt immer noch in geringer Menge Fe-Verbb., die sich nicht entfernen ließen. Eine nach dem Verfahren ausgeführte Bestimmung lieferte einen etwa 2 Proz. zu hohen Wert. *Lg.*

Elektrizitäts-Gesellschaft Gelnhausen mit beschränkter Haftung in Gelnhausen. Verfahren zur Herstellung von Zinnoxyd. [D. R.-P. Nr. 116758] [1]). — *Zinnoxyd* wird durch Einführen von Zinn in zerkleinertem Zustande in heiße Luft hergestellt. Damit die Oxydation bei einmaliger Behandlung eintritt, müssen die Sn-Teilchen einen Durchmesser von höchstens 0,1 mm haben. *Gthr.*

Gunner Jörgensen. Über das Verhalten salzsaurer Metazinnsäurelösungen gegenüber Schwefelwasserstoff [2]). — Das Ergebnis der Untersuchungen faßt Vf. folgendermaßen zusammen: Fällt man salzsaure Lsgg. von Metazinnsäure mit H_2S, so entstehen Niederschläge, die Mischungen von Metazinnsäure und ein wenig SnS_2 sind; anfänglich enthalten sie geringe Mengen HCl. Läßt man die Niederschläge stehen, so werden sie immer schwefelhaltiger, so daß sie schließlich vollständig in SnS_2 übergehen. Diese Umbildung verläuft indessen sehr langsam. Die Schnelligkeit, mit der sie verläuft, nimmt weit stärker ab, als man nach dem Massenwirkungsgesetz erwarten sollte. Daher erhält man unter gewöhnlichen Bedingungen Niederschläge, deren Zus. erheblich schwankt und deren Gehalt an S von der H_2S-Konz., der Zeit und der Temperatur, sowie auch von der HCl-Konz. abhängig ist. *Lg.*

S. W. Young. Studien über Lösungen von Zinnsalzen. I. Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen von Stannochlorid und Chlorwasserstoffsäure [3]). — Bei 25° und bei 0° wurde die *Leitfähigkeit* gemischter Lsgg. von $SnCl_2$ und HCl gemessen, wobei die Konz. von $SnCl_2$ zwischen 0 und etwa 1 n, die von HCl zwischen 0,25 n und nahezu 8 n variiert wurde. Nur verd. HCl bis zu etwa 0,6 n erfährt durch $SnCl_2$ eine Erhöhung der spez. Leitfähigkeit, bei stärkeren Säuren wird die Leitfähigkeit verringert, was nur durch *Komplexbildung* zwischen HCl und $SnCl_2$ zu erklären ist. Aus der Form der Kurven, welche den Einfluß von $SnCl_2$ auf die Leitfähigkeit von HCl wiedergeben, schließt Vf., daß je nach der Stärke der HCl zwei verschiedene Komplextypen vorwiegen, etwa $HSnCl_3$ und H_2SnCl_4. Durch Messungen an Gemischen von $SnCl_2$, HCl und KCl findet Vf., daß KCl, wenigstens in hohen Konzz., eine größere Assoziationstendenz zu $SnCl_2$ hat als HCl. Noch größeren Einfluß zeigt KJ. *A.*

S. W. Young. Studien über Lösungen von Zinnsalzen. II. Die Oxydation von Lösungen von Stannochlorid mittels freien Sauerstoffs [4]). — Lsgg. von $SnCl_2$ mit oder ohne HCl wurden bei 25° in einem besonders konstruierten Schüttelapp. mit reinem, elektrolytisch entwickelten

---

[1]) Patentbl. 22, 80. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 28, 140—153. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 23, 21—36. — [4]) Daselbst, S. 119—147.

O in Berührung gebracht und der Fortschritt der Oxydation an der Abnahme des O-Vol. in einer mit dem Versuchsgefäß verbundenen Gasbürette gemessen. Die Schüttelgeschwindigkeit war groß genug, daß die Lsg. in jedem Augenblick Sättigung an O_2 erreichte, daher war dessen Konz. konstant, und die Rk. müßte monomol. verlaufen. Es zeigten sich aber stets Zunahmen der Geschwindigkeitskonstanten während des Verlaufs der Rk., auch schwankte der Wert dieser Konstanten erheblich, je nach der Herstellung, Aufbewahrung und dem Alter der $SnCl_2$-Lsgg. Nimmt man an, daß die Oxydation nicht nach der Gleichung $SnCl_2 + 2HCl + O = SnCl_4 + H_2O$ mit nachfolgender Hydrolyse des $SnCl_4$ verläuft, sondern folgendermaßen: $SnCl_2 + 3H_2O + O = Sn(OH)_4 + 2HCl$, so könnte die bei der Rk. gebildete HCl autokatalytisch wirken, sei es durch Zurückdrängung der Hydrolyse von $SnCl_2$ oder in anderer Weise. Dies soll noch näher untersucht werden. Zur Erklärung der übrigen Unregelmäßigkeiten muß angenommen werden, daß die Rk. äußerst empfindlich gegen geringe Mengen katalytisch wirkender Stoffe ist. In der Tat wurde gefunden, daß die Rk. z. B. durch Tabakrauch, Tabakextrakt, einige Alkaloide, Mannit, Anilin, KCN stark, durch Mn- und Cr-Salze etwas verzögert wird. Dagegen wirken als positive Katalysatoren Fe- und Cu-Salze, A. und ganz besonders Gummi, Schwefel und H_2S. Die starke Beschleunigung durch die drei letztgenannten Stoffe kann einer gemeinsamen Ursache, der langsamen oder raschen Bildung von SnS zugeschrieben werden. *A.*

S. W. Young. Studien über Lösungen von Zinnsalzen. III.[1]. — Zur Aufklärung des Mechanismus der Oxydation von $SnCl_2$ durch O_2[2]) untersucht Vf. die *Leitfähigkeit* der oxydierten Lsgg. sofort nach der Oxydation und in den folgenden Stunden und Tagen. Die Oxydation selbst wurde durch eine Spur von H_2S möglichst beschleunigt. In allen Fällen wächst die Leitfähigkeit, und zwar im allgemeinen stärker in Lsgg., die an HCl konzentrierter sind. Das gleiche gilt, wenn an Stelle von O_2 zur Oxydation $K_2Cr_2O_7$, $FeCl_3$, H_2O_2 oder NaOCl benutzt werden. Die Zunahme der Leitfähigkeit erklärt sich durch die allmähliche hydrolytische Abspaltung von HCl aus $SnCl_4$. Dadurch ist, entgegen der in der vorigen Abhandlung gemachten Annahme[2]) bewiesen, daß die Rk. nach dem Schema verläuft: a) $SnCl_2 + O + 2HCl = SnCl_4 + H_2O$, b) $SnCl_4 + 4H_2O = Sn(OH)_4 + 4HCl$. Auf Grund dieser Gleichungen erörtert Vf. die Kinetik der Oxydation von $SnCl_2$ durch O_2, für die sich jedoch keine, die Ergebnisse der vorigen Abhandlung befriedigend wiedergebende Gleichung aufstellen läßt, wahrscheinlich wegen des etwas komplizierten Verlaufs der Rk. b). *A.*

F. Mollwo Perkin. Einwirkung von Kalium- und Natriumhydroxyd auf Zinnsulfür[3]) — An Stelle von Ammoniumsulfid, das den Nachteil hat, beim Ansäuern Schwefel abzuscheiden, wird zur Trennung der Metalle der Arsengruppe von der Kupfergruppe vielfach NaOH-Lsg. empfohlen. Die Lsg. des SnS verläuft nach der Gleichung: $2SnS + 4NaOH = Na_2SnS_2 + Na_2SnO_2 + 2H_2O$. Vf. beobachtete, daß SnS durch NaOH bisweilen nicht gelöst wird, und verfolgte diese Erscheinung

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **23**, 450—460. — [2]) Vgl. das vorstehende Referat. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. **20**, 425—426.

näher, indem er SnS-Niederschläge unter verschiedenen Bedingungen ausfällte und ihre Löslichkeit in $NaOH$ prüfte. Dabei ergab sich, daß selbst Niederschläge, die unter denselben Bedingungen ausgefällt worden waren, sich gegen $NaOH$ verschieden verhalten. Ein bestimmter Grund hierfür ließ sich nicht auffinden, so daß anzunehmen ist, daß die Löslichkeit des SnS von dem Aggregationszustande abhängig ist, in dem der Niederschlag jeweils ausfällt. Kocht man unl. SnS mit konz. KOH oder läßt es damit über Nacht stehen, so scheidet sich metallisches Sn ab, indem sich das nach obiger Gleichung entstandene Stannit folgendermaßen umsetzt: $2K_2SnO_2 + H_2O = K_2SnO_3 + 2KOH + Sn$. Fügt man, falls sich SnS in $NaOH$ nicht löst, etwas Na_2O_2 oder H_2O_2 hinzu, so tritt augenblicklich Lsg. ein; zuweilen bilden sich jedoch geringe Mengen eines weißen, an Zinnsäure erinnernden Niederschlages. Sn_2S und die Sulfide des As und Sb lösen sich leicht in Alkalihydroxyden. Zu beachten ist aber, daß beim Versetzen dieser Lsgg. mit verd. HCl nicht die Gesamtmenge der Sulfide wieder ausgeschieden wird; leitet man in das Filtrat H_2S, so findet man noch geringe Sulfidmengen. Ähnlich verhält sich die Lsg. von As_2S_5 in $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. In dieser Beziehung ist Ammoniumsulfid mehr zu empfehlen als Alkalihydroxyde, da es beim Ansäuern im Sinne der Gleichungen:

$$(NH_4)_3SbS_3 + 3HCl = 3NH_4Cl + H_3SbS_3;$$
$$2H_3SbS_3 = Sb_2S_3 + 3H_2S$$

H_2S entwickelt, so daß das gesamte Metall gefällt wird. *Lg.*

Titan. Zirkonium. Seltene Erden. Thorium.

Federico Millosevich. Perowskit von Emarese im Aostatale [1]. — Vf. gibt eine eingehendere Beschreibung der mineralogischen Eigenschaften eines *Perowskits*, der in den Amiantbrüchen von Emarese oberhalb von S. Vincent im Aostatale in einer Höhe von 1200 m gefunden wurde. Der Perowskit zeichnet sich vor anderen in Italien gefundenen dadurch aus, daß er gut kristallisiert und verhältnismäßig formenreich ist. Eine Analyse ergab die Zus. 58,67 Proz. TiO_2, 40,69 Proz. CaO und Spuren von MgO; diese Zus. kommt der für $CaTiO_3$ berechneten sehr nahe. *Lg.*

Auguste Jacques Rossi, James Mac Naughton und Walter Dumaux Edmonds in New York. Verfahren zur Herstellung von Titan-Eisenlegierungen. [D. R.-P. Nr. 118921] [2]. — Zur Herstellung von *Titan-Eisenlegierungen* bedient man sich geschmolzener Metalle, z. B. des Al oder Zn, deren Oxydbildungswärme größer ist als die des Ti. In das geschmolzene Al bringt man das Fe und danach Titansäure, z. B. Rutil oder Fe enthaltende Titansäure, ein und erhitzt bis zu der Temperatur, bei welcher die Titansäure ihren O an Al abgibt. Neben Tonerde bildet sich eine Ti-Fe-Legierung. *Gthr.*

James Brakes. Kolorimetrische Bestimmung der Titansäure [3]. — Die vom Vf. gegebene Vorschrift ist eine Modifikation des von Ch. Baskerville [4] vorgeschlagenen Verfahrens. Die Bestimmung der TiO_2

---

[1] Accad. dei Lincei Rend. [5] 10, I, 209—211. — [2] Patentbl. 22, 569. — [3] Chem. Soc. Ind. J. 20, 23. — [4] Daselbst 19, 419.

wird folgendermaßen ausgeführt: 0,5 g des Erzes werden mit der gleichen Menge NaF und der 10 fachen Menge $KHSO_4$ in einem Pt-Tiegel bis zum ruhigen Schmelzen vorsichtig erhitzt und der Tiegel 15 bis 20 Min. bei dunkler Rotglut gehalten. Nach dem Abkühlen löst man die Schmelze in 50 ccm 10%iger H_2SO_4, filtriert in einen 500 ccm-Kolben und wäscht mit W. aus. Ein etwa hinterbleibender Rückstand wird durch Schmelzen mit Carbonatgemisch zers., mit H_2SO_4 gelöst und mit der Hauptmenge vereinigt, die nun auf 500 ccm gebracht wird. 100 ccm dieser Lsg. werden in einem Nesslerschen Rohre mit 5 ccm H_2O_2 versetzt und durchgeschüttelt. In einem anderen Rohre gibt man zu 100 ccm 10%iger H_2SO_4 so viel einer $FeSO_4$-Lsg., als dem Fe-Gehalt von 0,1 g des Erzes entspricht, schüttelt nach Zusatz von 5 ccm H_2O_2 durch und versetzt sodann mit einer TiO_2-Lsg. von bekanntem Gehalte, bis die Färbung der ersteren Lsg. erreicht ist. Für die Herstellung der $FeSO_4$- und TiO_2-Lsgg. sind besondere Vorschriften gegeben. *Lg.*

Wuppermann u. Co. in Amberg. Verfahren, Gläser und Emaillen durch Zusatz von Titansäure weiß zu trüben. [D. R.-P. Nr. 115016] [1]. — Künstlich hergestellte reine *Titansäure* ist nach dem Glühen unl. in *Gläsern* und geeignet, in diesen eine weiße Trübung zu erzeugen. *Gthr.*

Francis Mudie Spence, David Dick Spence und Howard Spence in Manchester, Cty. of Lancaster, Engl. Verfahren zur Darstellung basisch schwefelsaurer Titandoppelsalze. [D. R.-P. Nr. 123860] [2]. — Lösliche, feste, kristallinische, basisch schwefelsaure *Titandoppelsalze* der Formel $TiO_2 . SO_3 + X_2SO_4$ (X = Na, K oder NH_4) werden aus titansäurehaltigen Materialien erhalten, wenn diese mit Alkalibisulfat geschmolzen werden und die Schmelze mit W. in Ggw. von nicht weniger als etwa 10 Proz. freiem oder schwach gebundenem SO_3 behandelt und die Lsg. nach Entfernung der unl. Stoffe bis zu einer D. von etwa 1,4 eingedampft wird. Die erhaltenen l. Ti-Salze sind besonders als Farbbeize und zur Darst. anderer Ti-Verbb. geeignet. *Gthr.*

Arthur Rosenheim und Otto Schütte. Über Doppelverbindungen des vierwertigen Titans [3]. — Bei der Einw. von Titansäurehydrat auf mit gasförmiger HCl gesättigten A. oder Ä. erhält man, nachdem man das Gemisch am Rückflußkühler gekocht und den Rückstand abfiltriert hat, Lsgg., die, bei vermindertem Druck abdestilliert, tiefgelbe Fll. ergeben. Diese enthalten *Titanchloridchlorwasserstoffsäure*, H_2TiCl_6, deren Isolierung nicht gelang. Die bei der Einw. äth. HCl auf Titansäurehydrat hinterbleibende mikrokristallinische Masse hat die Zus. $Ti{Cl_3 \atop (C_2H_5)_2O}$ oder $Ti{Cl_3 \atop OH} + (C_2H_5)_2O$. Zur Darst. des *Ammoniumsalzes*, $(NH_4)_2TiCl_6 + 2H_2O$, wurde eine Lsg. von $TiCl_4$ in rauchender HCl mit NH_4Cl versetzt. Das entstandene tiefgelbe, deutlich kristallinische Salz wurde mit Ä. gewaschen; an feuchter Luft ist es außerordentlich unbeständig. Andere Alkalisalze konnten nicht erhalten werden. Das *Pyridinsalz*, $(C_5H_5N)_2H_2TiCl_6$, entsteht beim Zusammenbringen einer alkoh. salzsauren Lsg. von H_2TiCl_6 mit Pyridinchlorhydrat. Tiefgelbe kleine Kristalle, die an der Luft HCl abgeben und zerfließen. In W.

[1]) Patentbl. **22**, 45. — [2]) Daselbst, S. 1307. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **26**, 239—257.

löst sich das Salz farblos, ein Zeichen, daß die komplexe gefärbte H_2TiCl_6 zerfällt. Das *Chinolinsalz*, $(C_9H_7N)_2H_2TiCl_6$, und das *Anilinsalz*, $(C_6H_5NH_2)_4H_4TiCl_8$, werden auf analoge Weise wie die Pyridinverb. hergestellt. *Titantetrachloridammoniak*, $TiCl_4, 6NH_3$, bildet sich beim Einleiten von trockenem NH_3 in eine gekühlte konz. Lsg. von $TiCl_4$ in Ä. Amorphes, dunkelgelb bis braunrot gefärbtes Pulver, das an der Luft unter Abgabe von NH_3 in $TiCl_4, 4NH_3$ übergeht. *Titantetrachloridpyridin*, $TiCl_4, 6C_5H_5N$, fällt beim Zusatz einer äth. Pyridinlsg. zu einer Lsg. von $TiCl_4$ in Ä. als amorpher, brauner Körper. Trägt man $TiBr_4$ in konz. HBr ein, oder sättigt man eine alkoh. oder äth. Lsg. von $TiBr_4$ mit gasförmiger HBr, so entstehen blutrote Fll., die *Titanbromidbromwasserstoffsäure*, H_2TiBr_6, enthalten. Ätherische HBr bildet mit Titansäurehydrat einen mikrokristallinischen, wasserl., gelbweißen Körper, der sehr zersetzlich ist und wahrscheinlich *Titansäuretribromid*, $Ti\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{Br_3}$, oder eine Ä.-Verb. darstellt. Beim Stehen der äth. Lsg. scheiden sich weiße, kristallinische Krusten eines zerfließlichen Körpers ab, den Vff. vorläufig als *Titansäuremonobromid*, $Ti\genfrac{}{}{0pt}{}{(OH)_3}{Br}$, ansehen. Beim Einengen einer mit HBr gesättigten alkoh. Lsg. von H_2TiBr_6 scheidet sich ein weißes, sehr luftbeständiges Pulver von der Zus. $Ti\genfrac{}{}{0pt}{}{(OH)_3}{Br} + 1^1/_2H_2O$ ab, das in W. unzers. l. ist. Die *NH_4- und Pyridinsalze*, $(NH_4)_2TiBr_6 + 2H_2O$ und $(C_5H_5N)_2H_2TiBr_6$, entstehen auf analoge Weise wie die der H_2TiCl_6 und stellen schwarzrote Kristalle dar. *Pyridintitanoxybromid* entsteht aus $TiBr_4$ und Pyridinbromhydrat; gelbe, in W. l. Nadeln von der Zus. $3(C_5H_5NHBr)TiOBr_2$. Die Isolierung von Titanrhodanid ist nicht gelungen. Die Existenz des von Merz [1]) hergestellten *Titansulfats*, $TiO=SO_4$, wurde bestätigt; das Sulfat kristallisiert mit 5 Moll. W. Versetzt man eine Lsg. von Titansäurehydrat in konz. H_2SO_4 mit einer konz. wäss. Lsg. von K_2SO_4, so scheidet sich *Kaliumtitansulfat*, $2K_2SO_4, 3TiOSO_4, 10H_2O$, in weißen, verfilzten Nadeln aus, die sich mit W. zers. Das *Ammoniumtitansulfat*, $(NH_4)_2SO_4, TiOSO_4, H_2O$, bildet sich auf analoge Weise. An *Oxalaten* wurde neu dargestellt $TiO=(COO{-}COONH_4)_2, H_2O$, große, monokline Kristalle; ferner ein Kristallalkohol enthaltendes Salz $TiO=C_2O_4, C_2H_5OH$ und eine Verb. $\begin{matrix} COO{-}TiO \\ | \\ COO{-}TiO \end{matrix}\!\!>\!O + 12H_2O$, die in ihrer Zusammensetzung einem von Berg [2]) beschriebenen Salze der Äpfelsäure $TiOCOO{-}CH_2{-}CHOH{-}COOTiO + 6H_2O$ (die beiden TiO durch O verbunden), entspricht. Die *Titanalkalitartrate* entstehen durch Auflösen von Titansäurehydrat in sauren weinsauren Alkalien und sind nach der allgemeinen Formel $2R_2O, 2TiO_2, 3C_4H_4O_5, xH_2O$ zusammengesetzt. Das K-Salz enthält 6, das Na- und NH_4-Salz 10 Moll. Kristallwasser. Sie stellen gallertartige Massen, getrocknet weiße Pulver dar. *Titantartrate.* $Ti(C_4H_6O_2)_2, 4H_2O$ ist ein

---

[1]) Zeitschr. pr. Chem. **99**, 157. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **15**, 328; JB. f. 1897, S. 682.

nicht kristallisierendes, in W. l. Pulver. Beim Fällen einer mit Weinsäure versetzten, salzsauren Lsg. von Titansäure mit A. bildet sich ein weißer, amorpher Niederschlag von *Bititansäuretartrat*, $Ti_2O_3(C_4H_4O_6) + 7H_2O$. *Lg.*

Arthur Rosenheim und Robert Cohn. Rhodanide des vierwertigen Titans [1]). — Durch Einw. von Bleirhodanid auf eine Lsg. von Titansäure in äth. Salzsäure hatten Rosenheim und Schütte [2]) eine rot gefärbte Lsg. erhalten, aus der neben Persulfocyansäure schwarze, stark kantharidenglänzende Nadeln kristallisierten, die wegen ihrer Unlöslichkeit in allen angewandten Lösungsmitteln nicht analysenrein erhalten werden konnten. Es gelang nun, mehrere reine Kristallisationen zu erhalten und nachzuweisen, daß die Kristalle aus sulfocyanursaurem Titan, $Ti(C_3N_3S_3H_2)_4$, bestehen. Die Verb. färbt Haut und andere organische Substanzen tiefrot und zers. sich beim Kochen mit Ä., A. und W. unter Abscheidung von Titansäure und gelben, unl. Nadeln von Trisulfocyanursäure. Konzentriert man die durch Sättigung von 10%iger wäss. Rhodanwasserstoffsäure mit Titansäure erhaltene Lsg. im Vakuum über konz. H_2SO_4, so erhält man eine Fl., die beim Erwärmen zu einem braunroten, kristallinischen Pulver erstarrt. Dieses ist in W. l., gibt mit Fe-Salzen die Rhodanrk. und besteht aus *Titanoxyrhodanid*, $TiO(SCN)_2 . 2H_2O$. Durch Umsetzung einer Lsg. von Titansäure in Rhodanwasserstoffsäure mit Kaliumrhodanid erhält man tiefrote, rhombische, in W. l. Kristalle von $K_2TiO(SCN)_4 . H_2O$. Auf analoge Weise entsteht das *NH_4-*, *Na-* und *Ba*-Salz, die aber nicht analysenrein erhalten werden konnten. Das *Pyridinsalz*, das beim Versetzen einer Lsg. von Titansäure in Rhodanwasserstoffsäure mit einer salzsauren alkoh. Lsg. von Pyridinchlorhydrat entsteht, stellt intensiv violettrote Kristalle mit blauschwarzer Oberflächenfarbe von der Zus. $(C_5H_5N)_2H_2TiO(SCN)_4$ dar. Auf demselben Wege wird das *Chinolinsalz*, $(C_9H_7N)_2H_2TiO(SCN)_4 . 4H_2O$, als gelbbrauner kristallinischer Niederschlag erhalten. Die Verbb. sind als Salze einer *Tetrarhodantitansäure*, $H_2TiO(SCN)_4$, Analoga der Tetrachlorplatinsäure, H_2PtOCl_4 oder $H_2Pt(OH)_2Cl_4$. *Lg.*

K. A. Hofmann und W. Prandtl. Über die Zirkonerde im Euxenit von Brevig [3]). — Bei der Verarbeitung von Euxenit von Brevig fanden Vff. neben Zirkonoxyd eine diesem nahestehende Substanz, die sie als *Euxenerde* bezeichnen, ohne damit behaupten zu wollen, daß diese Erde das Oxyd nur eines Elementes sei. Die Euxenerde unterscheidet sich von Zirkonoxyd dadurch, daß sie durch einen Überschuß von Ammoniumcarbonat gefällt wird, ferner durch ihr Verhalten gegen die Curcumark., sowie durch das fast doppelt so hohe Äquivalentgewicht, das durch Verglühen des Sulfats in Oxyd zu 44 gefunden wurde. Auf ein vierwertiges Element berechnet, ergibt sich daraus das Atomgewicht 177,4. *Lg.*

Bohuslav Brauner und F. Pavlíček. Über das Atomgewicht des Lanthans und die Unrichtigkeit der bei der Bestimmung des Äquivalentgewichtes der seltenen Erden angewandten Sulfatmethode [4]). — Das für die Versuche verwendete Material wurde zunächst durch mehr-

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **28**, 167—170. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Ber. **34**, 1064—1069. — [4]) Chem. News **83**, 196—197.

faches Umkristallisieren des Ammondoppelnitrats gereinigt und die noch vorhandenen Spuren von Ce, Pr und Y durch fraktioniertes Schmelzen mit einem Gemisch von $KNO_3 + NaNO_3$ entfernt. Der reinste Anteil wurde darauf der fraktionierten Fällung mit KOH unterworfen, derart, daß $^7/_8$ der Erde ausfielen, und die einzelnen Fraktionen — bezeichnet als La_1 bis La_7, von denen La_1 den stärksten positiven und La_7 den stärksten negativen Charakter hat — in das Oxalat übergeführt. Noch stärker negative Fraktionen — A_1 bis A_6 — wurden durch Schmelzen mit Salpeter erhalten. Zur Bestimmung des Atomgew. des La wurde das aus dem Oxalat erhaltene Oxyd in das Sulfat übergeführt. Erhitzt man dieses dauernd auf 450°, so läßt sich eine allmähliche Abnahme des Gew. feststellen, bis dieses schließlich konstant wird und einem Atomgew. von etwa 138 entspricht. Erhitzt man das Salz weiter in einer atm. von kohlensaurem Ammonium, so tritt ein weiterer Verlust an Gew. ein, entsprechend dem Atomgew. 138,2 (O = 16), eine Zahl, die mit der von Brauner, Cleve und Bettendorf gefundenen übereinstimmt. Diese Zahl ist indessen ungenau, da dem Sulfat saures Sulfat, das selbst bei Temperaturen über 500° beständig ist, beigemengt ist. In wäss. Lsg. zeigt es bei Verwendung von Äthylorange als Indicator eine stark saure Rk., während öfter umkristallisiertes Sulfat diese nicht gibt. Bei den einzelnen Atomgew.-Bestimmungen wurde daher die Menge H_2SO_4 titrimetrisch ermittelt und in Rechnung gesetzt. Es zeigte sich, daß der durch die Ggw. von H_2SO_4 verursachte Fehler etwa 0,8 einer Einheit beträgt. Es sind somit alle nach der Sulfatmethode ausgeführten Bestimmungen des Äquivalentgew. der seltenen Erden mit einem Fehler behaftet. Am größten ist dieser bei dem am meisten positiven La, er vermindert sich in demselben Maße, wie der basische Charakter abnimmt. Bei Anbringung einer Korrektur für den H_2SO_4-Gehalt wurden in den einzelnen La-Fraktionen folgende Werte gefunden:

La_1	La_2	La_3	La_4	La_5	La_6	La_7	$A_5 + A_6$
138,78	138,80	138,88	138,97	138,98	139,07	139,10	139,25

Indem den hygroskopischen Eigenschaften des Sulfats durch eine besondere Methode des Abkühlens und Wägens Rechnung getragen würde, ergab sich, daß bei allen Bestimmungen eine Korrektur von + 0,2 bis + 0,3 angebracht werden muß, so daß sich das Atomgew. des La in der am meisten positiven Fraktion auf 139,0 stellt. *Lg.*

Jean Sterba. Darstellung des reinen Ceroxyds [1]. — Zur Reindarst. von *Ceroxyd* aus Monazit wurde das Verfahren von Wyrouboff und Verneuil [2] folgendermaßen abgeändert: Eine *Ceronitratlsg.* mit 1 Proz. HNO_3 wird elektrolytisch oxydiert, bis alles Cer in Ceriform vorhanden ist. Dann wird mit Ammoniak neutralisiert, verd. und das Cer durch Zusatz von Ammoniumsulfat gefällt. Der Niederschlag wird nach Auswaschen wieder gelöst und der gleichen Behandlung unterworfen, bis das Material kein Absorptionsspektrum mehr zeigt; es ist dann frei von allen seltenen Erden, mit Ausnahme von Thorium; dies kann durch H_2O_2 entfernt werden. Das schwach gelbe Oxyd (aus Oxalat) hat $D.^{17}$ 6,405. Durch Schmelzen mit KOH wird es nach dem Auswaschen ganz weiß erhalten; die erste Färbung ist demnach wahr-

[1]) Compt. rend. 133, 221—223. — [2]) Vgl. JB. f. 1897, S. 1028 ff.

scheinlich durch Nitrid bedingt. CeO_2 wird durch ganz reinen Wasserstoff red. (0,7 bis 1,2 Proz. Gew.-Verlust). Das indigoblaue Reduktionsprod. ist an der trockenen Luft stabil und oxydiert sich beim Erhitzen. Es ist ein Gemisch von CeO_2 und Ce_2O_3. *Kpl.*

Jean Sterba. Kristallisation des Ceroxyds [1]). — Um bei verschiedenen Temperaturen *kristallisiertes Cerdioxyd* zu erhalten, hat der Vf. es mit Borax, NaCl oder $KHSO_4$ zusammengeschmolzen, welche alle drei die Kristallisation ermöglichen. Es wurden stets weiße Würfel oder Kubooktaëder erhalten, die völlig isotrop sind. D. schwankt von 7,314 bis 7,995. Ferrosalz färbt das Cerdioxyd grün. Versuche, das Oxyd ohne Flußmittel zur Kristallisation zu bringen, hatten keinen Erfolg. *Kpl.*

Richard Jos. Meyer und Richard Jacoby. Die Doppelnitrate des vierwertigen Ceriums und des Thoriums [2]). — Vff. beschreiben in Ergänzung früherer Mitteilungen [3]) die nachstehenden *Doppelnitrate* des *Ceriums* und *Thoriums*, ihre Darst. und Analyse. *Cerinitrat*, $Ce(NO_3)_3OH . 3H_2O$, schöne, bis zu 5 mm lange rote Kristalle, leicht reduzierbar, ll. in W. *Ceriammoniumnitrat*, $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ rötlichgelbe bis morgenrote, äußerst hygroskopische, monosymmetrische Kristalle, ll. in W. und A., schwerer l. in HNO_3. *Kaliumcerinitrat*, $K_2Ce(NO_3)_6$, dunkelrote Kristalle, hygroskopisch. *Rubidiumcerinitrat*, $Rb_2Ce(NO_3)_6$, schwerer, rotgelber, kristallinischer Niederschlag aus salpetersaurer Cerinitratlsg. und wäss. $RbNO_3$-Lsg. *Cäsiumcerinitrat*, $Cs_2Ce(NO_3)_6$, feiner, rein gelber Niederschlag, ähnlich dem vorigen. *Magnesiumcerinitrat*, $MgCe(NO_3)_6 . 8H_2O$, dunkelrote Kristalle, zerfließt an der Luft, in W. und HNO_3 löslicher als die Alkaliverbb. *Zinkcerinitrat*, $ZnCe(NO_3)_6 . 8H_2O$, ähnlich dem vorigen, schöne, dunkelrote Kristalle. *Nickelcerinitrat*, $NiCe(NO_3)_6 . 8H_2O$, wohl ausgebildete, tafelförmige Kristalle, braun, mit einem Stich ins Olivengrüne, in W. in der Hitze ohne Zers. l., beim Erhitzen der konz. Lsg. tritt Braunfärbung unter Abscheidung von Nickelhydroxyd ein. *Kobaltcerinitrat*, $CoCe(NO_3)_6 . 8H_2O$, wohl ausgebildete, dunkelrotviolette Kristalle, dem vorigen völlig ähnlich. *Mangancerinitrat*, $MnCe(NO_3)_6 . 8H_2O$, große, dunkelrote Kristallaggregate aus übereinander liegenden flachen Tafeln, hygroskopisch, färben sich an der Luft schnell braun unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat, in konz. HNO_3 ohne Zers. l., in W. und verd. HNO_3 tritt sofort Zers. ein. Doppelsalze mit Nitraten anderer zweiwertiger Basen konnten nicht erhalten werden. *Dikaliumthoriumnitrat*, $K_2Th(NO_3)_6$, einige mm lange, meist zu Drusen vereinigte Prismen, hygroskopisch. *Monokaliumthoriumnitrat*, $KTh(NO_3)_5 . 9(?)H_2O$, seideglänzende, hygroskopische, dünne Blättchen; es gelang nicht, das Salz ganz rein zu erhalten. Im Exsiccator verwittert das Salz schnell. *Saures Trikaliumthoriumnitrat*, $H_3K_3Th(NO_3)_{10} . 4H_2O$, große, wasserklare, häufig mehrere cm lange, flächenreiche Kristalle. Wird durch W. sofort zers. *Natriumthoriumnitrat*, $NaTh(NO_3)_5 . 9H_2O$, im Aussehen und Verhalten dem entsprechenden K-Salz ähnlich. *Monoammoniumthoriumnitrat*, $NH_4 . Th(NO_3)_5 . 5H_2O$, hygroskopische, im Exsiccator zerfallende, blätterige,

---

[1]) Compt. rend. 133, 294—295. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 27, 359—389. — [3]) Ber. 33, 2135; JB. f. 1900, S. 341.

seideglänzende Kristalle. *Diammoniumthoriumnitrat*, $(NH_4)_2Th(NO_3)_6$, kleine, zu Drusen vereinigte Kristalle, denen des Ammoniumcerinitrats ähnlich. *Isomorphe Mischung*, $(K, NH_4)_2Th(NO_3)_6$, Kristallkruste. *Rubidiumthoriumnitrat*, $Rb_2Th(NO_3)_6$, bald in deutlichen Kristallen, bald als mikrokristallinische Kruste erhalten. *Cäsiumthoriumnitrat*, $Cs_2Th(NO_3)_6$, gleicht völlig dem Rb-Salz. Mit Ag-, Li- und Tl-Nitraten konnten keine Doppelverbb. erhalten werden. *Magnesiumthoriumnitrat*, $MgTh(NO_3)_6 . 8 H_2O$, große, glänzende, wasserhelle Kristalle, verwittern äußerst langsam im Exsiccator, an der Luft sehr hygroskopisch. *Zinkthoriumnitrat*, $ZnTh(NO_3)_6 . 8 H_2O$, große, oft treppenförmig ausgehöhlte Kristalle, denen des Mg-Salzes in der Form sehr ähnlich. *Nickelthoriumnitrat*, $NiTh(NO_3)_6 . 8 H_2O$, hellgrüne, sehr schöne Kristalle, den Mg- und Zn-Salzen sehr ähnlich, verwittert schneller im Exsiccator. *Kobaltthoriumnitrat*, $CoTh(NO_3)_6 . 8 H_2O$, schwach rot gefärbte Kristallaggregate, weniger gut ausgebildet als die des Ni-Salzes, stark hygroskopisch. *Manganthoriumnitrat*, $MnTh(NO_3)_6 . 8 H_2O$, fast farblose Kristallaggregate aus übereinander liegenden Tafeln, konnte nicht ganz rein erhalten werden. Doppelsalze des Thoriumnitrats mit den Nitraten des Ba, Sr, Ca, Cu, Cd und Pb ließen sich nicht darstellen. *Basisches Thoriumnitrat* entsteht, wenn eine neutrale wäss. Lsg. von Thoriumnitrat in der Kälte mit rauchender HNO_3 versetzt wird, in höchst voluminösen Flocken als mikrokristallinisches Salz, das auf 1 At. Th 1,5 bis 2 NO_3-Gruppen enthält. *Gthr.*

B. Brauner. Über das Atomgewicht des Praseodyms [1]. — Aus Analysen des Sulfats und Oxalats, sowie aus Synthesen des Sulfats ergab sich das Atomgew. von Pr = 140,94. Verschiedene Fraktionen zeigten keine Abweichungen, so daß das Material als einheitlich anzusehen ist. Eine ebullioskopische Mol.-Gew.-Best. von $PrCl_3$ in A. bewies die Dreiwertigkeit von Pr. *Kpl.*

Carl von Scheele. Zur Kenntnis des Praseodyms [2]. — Der Vf. bespricht die Frage der Einheitlichkeit des Praseodyms und kommt dabei zu dem Resultat, daß alle bekannten Tatsachen zugunsten der Einheitlichkeit sprechen. — Eine spektroskopische Prüfung des früher [3] von ihm untersuchten Praseodymmaterials (durch E. Almén) zeigte die völlige Abwesenheit von Lanthan in demselben. — Umrechnung des früher [3] ermittelten Atomgewichtswertes von Pr mit neueren Atomgewichtszahlen führt zu Pr = 140,52 + 0,02. *Kpl.*

B. Brauner. Über Praseodymtetroxyd und -peroxyd [4]. — Pr_2O_4 kann rein nur durch Schmelzen des $Pr(NO_3)_3$ mit Salpeter erhalten werden, nicht aber aus dem Oxalat nach v. Scheele. $D._4^{20}$ 5,978. Pr_2O_3 hat D. 7,068. Pr_2O_4 und Pr_2O_3 vereinigen sich zu Pr_4O_7, D. 6,704. Pr_2O_4 hat durchaus die Eigenschaften eines „echten Ozonids". $Pr(NO_3)_3$ gibt mit H_2O_2 oder Na_2O_2 ein hydratisiertes Pr_2O_5, welches ein „Antiozonid" ist. Zu demselben Typus gehört ein Acetat $Ac_2:Pr'''.O.O.OPr''':(OH)Ac + H_2O$. Pr ist im Maximum vierwertig. *Kpl.*

P. G. Melikow und B. E. Klimenko. Das Superoxyd und Dioxyd des Praseodidyms [5]. — Das Superoxyd des Praseodidyms erhielten Vff.,

[1] Chem. News 83, 197. — [2] Zeitschr. anorg. Chem. 27, 53—57. — [3] Daselbst 17, 313; JB. f. 1898, S. 546. — [4] Chem. News 83, 197. — [5] J. russ. phys.-chem. Ges. 33, 663—666.

indem sie seine Nitrate oder Sulfate in H_2O_2 auflösten und mit KOH-Lsg. behandelten. Wahrscheinlich entsteht zuerst das Hydrat $Pr\begin{cases}OOH\\OOH,\\OOH\end{cases}$ welches dann H_2O und O verliert und in das Monosuperoxydhydrat $Pr\begin{cases}OOH\\OH\\OH\end{cases}$ übergeht. Das Hydrat verliert beim Stehen H_2O, wobei sich teilweise auch O abscheidet. Wie die Analysen zeigen, kommen 2 aktive O-Atome im Praseodidymsuperoxyd auf Pr_2O_3, folglich ist die Formel dieses Superoxyds Pr_2O_5 zu schreiben. Im Dioxyd des Praseodidyms PrO_2 ist der O nicht nach dem Typus des H_2O_2 gebunden; denn beim Behandeln mit H_2SO_4 gibt es kein H_2O_2, sondern Ozon. *Lw.*

P. G. Melikow und B. E. Klimenko. Über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf das Praseodidymdioxyd [1]). — Vff. fanden, daß beim Zusammenbringen von PrO_2 und HClO O frei wird, durch welchen die HClO zu $HClO_3$ oxydiert wird; ebenso werden durch das Dioxyd MnO-Salze zu $HMnO_4$ oxydiert. *Lw.*

Chemische Fabrik Rummelsburg, G. m. b. H. in Neu-Weißensee bei Berlin. Verfahren zur Darstellung von Erdfarben aus seltenen Erden. [D. R.-P. Nr. 117665] [2]). — *Praseodymerde* oder *Praseodym* enthaltende *Ceriterden* werden in Form ihrer Oxyde oder solcher Salze, deren Säureradikale beim hohen Erhitzen flüchtig oder unbeständig sind, abgeröstet. Das Gemenge der Ceriterden kann zum Teil durch andere seltene Erden oder durch Verbb. des Mg, Ca, Al, Ba oder Sr ersetzt werden. *Gthr.*

B. Brauner. Notiz über das Neodym [3]). — Nach der Sulfatmethode ergab ein mit Natriumsulfat gereinigtes Neodymmaterial das Atomgew. Nd = 143,80. Auf trockenem Wege entsteht ein *Neodymoxyd*, Nd_2O_4, dessen aktiver Sauerstoff nur sehr geringe Oxydationswirkungen zeigt. *Neodym* gibt auch Verbb. vom Typus Nd_2O_5, nämlich ein hydratisiertes Oxyd und ein Acetat; diese sind „Antozonide" und entsprechen den Praseodymsalzen. *Kpl.*

Camille Matignon. Über das Neodymchlorid [4]). — Das rosafarbige *Neodymchlorid*, $NdCl_3 . 6H_2O$, kristallisiert klinorhombisch; zerfließlich, $D.^{16,5}_{4}$ 2,282, sll. in W.; 100 Tle. W. lösen bei 13° 98,7, bei 100° 14,4 Tle. $NdCl_3$. Die bei 13° gesättigte Lsg. hat $D.^{15}_{4}$ 1,741. Bei 14° ist die Lösungswärme für 1 Mol. $NdCl_3 . 6H_2O$ + 7,60 Cal. — Eine konz. Neodymchloridlsg. löst die Oxalate der seltenen Erden beim Erwärmen; diese Lsgg. scheiden beim Erkalten *Oxalochloride der seltenen Erden* ab. Ohne Zers. ist $NdCl_3 . 6H_2O$ nur im HCl-Strom zu entwässern. Bei 105° bildet sich $NdCl_3 . H_2O$, bei 160° erst *wasserfreies Neodymchlorid*. Dies ist ll. in absolutem A.; sehr hygroskopisch, Smp. bei Rotglut, bei 1000 bis 1100° nicht merklich flüchtig. Lösungswärme bei 160° für 1 Mol. = + 34,6 Cal. Demnach Bildungswärme des 6-Hydrats, [$NdCl_3$ + $6H_2O$ (fest)], = + 18,8 Cal. Ebullioskopische Bestimmungen in A. ergaben Werte, die für die Dreiwertigkeit von Nd sprechen. *Kpl.*

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **33**, 739—740. — [2]) Patentbl. **22**, 343. — [3]) Chem. News **83**, 197. — [4]) Compt. rend. **133**, 289—291.

G. und E. Urbain. Über die Isolierung des Yttriums, des Ytterbiums und des Neo-Erbiums [1]). — Die seltenen Erden des *Gadolinits* wurden in die Äthylsulfate übergeführt. Nach 10 maliger Kristallisation hinterbleiben in der Mutterlauge *Yttrium*, *Erbium*, *Ytterbium* und eine Spur *Thorium*. Das Gemenge wurde in die Nitrate verwandelt und durch partielle Zers. getrennt. Nach 20 Schmelzreihen befanden sich in den weniger basischen Anteilen Ytterbium und Thorium, die nach dem Verfahren von Wyrouboff und Verneuil getrennt wurden. Die Radioaktivität des Th war identisch mit der des Th aus Thorit. Das Atomgew. des Ytterbiums wurde zu 172,6 gefunden; die Lsg. ergab keine Absorptionsstreifen. Die mittleren Fraktionen gaben das Spektrum des Neo-Erbiums, ohne daß Intensitätsänderungen der Absorptionsstreifen der verschiedenen Fraktionen erkennbar waren. Dies scheint gegen die Theorie der Metaelemente von Crookes, Krüss und Nilson zu sprechen. In den letzten Fraktionen erhielten Vff. schließlich Yttrium mit dem Atomgew. 88,6. Muthmann und Baur [2]) haben mit einer Probe der von den Vff. hergestellten Ytterde das Phosphorescenzspektrum, welches sie dem *Gadolinium* zuschreiben, nicht erhalten können. *Gthr.*

H. Moissan. Untersuchung des Samariumcarbids [3]). — Über diese Arbeit wurde bereits berichtet [4]). *Kpl.*

Eug. Demarçay. Über ein neues Element, das Europium [5]). — Vf. hatte schon früher [6]) aus spektroskopischen Beobachtungen auf die Ggw. eines neuen Elementes zwischen Gd und Sa geschlossen. Er hatte gleichzeitig vermutet, daß Anomalien des Samariumspektrums, welche Crookes und Lecoq de Boisbaudran aufgefallen waren, auf dasselbe Element zurückzuführen seien. Durch Fraktionierung einer größeren Menge von Samariumsalz mit Hilfe von Magnesiumnitrat gelingt es, genügend von der neuen Substanz zu gewinnen, um die Richtigkeit der früheren Angaben zu bestätigen. Das Element erhält den Namen *Europium* = *Eu*. Die Linien des Spektrums werden in einer Tabelle angegeben. *Ba.*

N. J. Bluman. Monazit von Neu-Granada [7]). — Das rotbraune Mineral hatte D. = 6,001, Härte 5 und enthielt 18,00 ThO_2. Die vollständige Analyse ist mitgeteilt. *Kpl.*

B. Brauner. Beitrag zur Chemie des Thoriums [8]). — Die beim Studium des Verhaltens des Salzes $Th(C_2O_4 . NH_4)_4 + 7 H_2O$ bei der Hydrolyse gefundenen Ergebnisse [9]) wurden für eine Fraktionierung und Reinigung der Th-Verbb. des Handels verwandt. Auf diesem Wege wurden zwei Reihen von Fraktionen erhalten, solche mit basischem (Th_α) und solche mit saurem (Th_β) Charakter. Nach Entfernung der dreiwertigen seltenen Erden wurde das Atomgew. bestimmt und bei den Fraktionen Th_α nach der Oxalatmethode zu 233,5, nach der Sulfatmethode zu 233,3 bis 233,7 gefunden. Die Th_β-Fraktion ergab zunächst ein Atomgew. von 232,5 und bei weiterer Reinigung von 232,0 bis 231,9. Nach Verarbeitung größerer Mengen Materials wurden nach der Oxalatmethode anormale Werte gefunden; eine besonders sorgfältig ausgeführte Reihe

[1]) Compt. rend. **132**, 136—138. — [2]) Ber. **33**, 1752; JB. f. 1900, S. 51. — [3]) Ann. chim. phys. [7] **22**, 110. — [4]) Compt. rend. **131**, 924; JB. f. 1900, S. 344. — [5]) Compt. rend. **132**, 1484—1486. — [6]) Daselbst **122**, 728; **130**, 1469; JB. f. 1896, S. 539; f. 1900, S. 344. — [7]) Chem. News **84**, 175. — [8]) Daselbst **83**, 197—198. — [9]) Trans. **73**, 951 (1898); JB. f. 1898, S. 526 ff.

von Bestimmungen ergab $R^{IV} = 236,3$, während bei der Analyse des durch A. aus wäss. Lsg. gefällten Sulfats $R^{IV} = 280,7$ gefunden wurde; gewöhnliches Thoriumsulfat gibt unter denselben Bedingungen 234,6. Bei weiterer Fraktionierung der Th_γ-Fraktion wurde schließlich der Wert 220 erhalten. Mit der Abnahme des Atomgew. von 232 auf 220 nimmt auch die D. des Oxyds von 10,2 bis 9,6 ab. *Lg.*

G. P. Drossbach. Zur Chemie des Thoriums [1]). — Die *Thornitrate* des Handels haben, trotzdem sie nach den bisher gebräuchlichen Untersuchungsverfahren in ihrer chemischen Zus. annähernd übereinstimmen, vielfach einen erheblich wechselnden Gebrauchswert, so daß die chemische Analyse nur eine untergeordnete Bedeutung hat und die bisher einzig genaue Methode der Wertbestimmung des Thoriumnitrats in der Prüfung der Leuchtkraft einer Anzahl daraus hergestellter Glühkörper besteht. Vf. prüfte den Einfluß willkürlicher Beimengungen und fand, daß alle Stoffe in den Mengen, wie sie ein unter normalen Fabrikationsbedingungen gewonnenes Handelsnitrat aufweist, ohne Einfluß auf die Leuchtkraft sind. Es lag daher die Vermutung nahe, daß andere, dem Th in chemischer Beziehung ähnliche Elemente die Leuchtkraft erheblich beeinträchtigen. In dieser Richtung angestellte Versuche lehrten, daß gewisse Elemente der Yttriumgruppe hartnäckig dem Thorium anhaften und es bei allen bisher üblichen Rkk. mehr oder minder begleiten. Da schon 1 Proz. der Oxyde dieser Elemente die Leuchtkraft ungemein herabdrückt, so ist nicht daran zu zweifeln, daß sie die Ursache der geringen Qualität vieler Thoriumnitrate des Handels sind. Vf. gibt auch ein Verfahren zur Trennung der Elemente der Yttriumgruppe vom Th an, das auf der fraktionierten Fällung des Th mit Thiosulfat beruht und im einzelnen so weit ausgearbeitet worden ist, daß es zur Prüfung der Thoriumnitrate des Handels und zur Bestimmung der Thorerde im Monazit dienen kann. *Lg.*

C. Matignon u. M. Delépine. Zusammensetzung des Thoriumhydrürs und -nitrids [2]). — Th verbindet sich bei dunkler Rotglut unter Erglühen mit H zu einem *Hydrür*, das durch W. nicht zers. wird. HCl greift es beim Erwärmen unter Entw. von H leicht an. Aus der Menge des mit HCl entwickelten H, ferner der Gewichtszunahme beim Entstehen des Hydrürs, sowie durch Bestimmung des bei seiner Verbrennung mit CuO entstehenden W. wurde übereinstimmend die Formel ThH_4 gefunden. Das Hydrür ist leicht zersetzlich; beim Erhitzen im offenen Röhrchen findet zunächst eine kleine Explosion infolge des frei gewordenen H und sodann eine Verbrennung des Metalles statt. Zur direkten Vereinigung des Th mit N ist eine stärkere Erhitzung erforderlich. Das sich bildende *Nitrid* entspricht der Formel Th_3N_4, die sich aus der Vermehrung des Gew. beim Entstehen, sowie durch Zers. des Nitrids mit HCl und Bestimmung der Menge des entstandenen NH_3 ergibt. Mit W. zers. sich das Nitrid nach der Gleichung $Th_3N_4 + 6H_2O = 3ThO_2 + 4NH_3$. *Lg.*

Emil Baur in München. Verfahren zur Darstellung eines von den übrigen seltenen Erden freien Thorpräparats. [D. R.-P. Nr. 120013] [3]). —

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 655—658 (1901). — [2]) Compt. rend. 133, 36—38; vgl. auch JB. f. 1900, S. 340. — [3]) Patentbl. 22, 707.

Das Verfahren besteht darin, daß man unreine neutrale *Thorsalzlsgg.* der fraktionierten Fällung mit l. *Chromaten* unterwirft. *Gthr.*

Henry P. Stevens. Zur Kenntnis der Metathorsäure und des Metathoroxychlorids [1]). — Vf. hat die Versuche Lockes [2]) wiederholt und ist im Gegensatz zu diesem zu der Annahme gekommen, daß Metathoroxyd nicht der Formel Th_3O_5 entspricht, sondern, wie auch Bahr [3]) und Cleve [4]) vermuten, die Zus. der gewöhnlichen Thorerde besitzt. Die Metathorsäure steht ihrem Verhalten nach zur Thorsäure in demselben Verhältnis wie die Metazinnsäure zur Zinnsäure. Leitet man über Metathoroxyd, das durch Erhitzen des reinen Oxalats im Platintiegel über der Bunsenflamme hergestellt ist, unter Glühen vollkommen trockenen, gasförmigen HCl, so bildet sich ein weißer, pulveriger Körper, der als Metathoroxychlorid bezeichnet werden soll und mit dem von Bahr und Cleve beschriebenen anscheinend identisch ist. Er löst sich in W. leicht zu einer opalisierenden Fl., die durch NH_3, Minerallsgg. und viele neutrale Salze gefällt wird. Das Metathoroxychlorid enthält bedeutend mehr Cl — bis zu 5 Proz. — als das mit wäss. HCl bereitete; der Gehalt unterliegt indessen erheblichen Schwankungen. Bei der Rk. wurde stets etwas W. gebildet, was darauf zurückzuführen ist, daß Thoroxyd ähnlich wie Kieselsäure mit großer Hartnäckigkeit W., das anscheinend in Form von Hydroxylgruppen chemisch gebunden ist, zurückhält. Durch längeres starkes Glühen im Fletscherofen ließ sich das W. vertreiben; das so gewonnene Oxyd war aber vollkommen indifferent gegen HCl. Auf das schwach geglühte Oxyd wirkt HCl im Sinne der Gleichung $ThO_2 . xTh(OH)_4 + 4xHCl = ThO_2 . xThCl_4 + 4xH_2O$. Glüht man das Oxalat direkt im HCl-Strome, indem man nur so viel Luft hinzutreten läßt, als zur Verbrennung der entstandenen Kohle unbedingt nötig ist, so erhält man Körper, die 9 bis 10 Proz. Cl enthalten. Diese lösen sich in W. zu *vollkommen klaren Fll.*, die im übrigen dasselbe Verhalten gegen Reagenzien zeigen, wie die opalisierenden Lsgg. Das Studium des quantitativen Verlaufes der Einw. von HCl auf Metathoroxyd zeigte, daß das Verhältnis zwischen Th und Cl nur der Formel $ThO_2 . xThCl_4$ entspricht; das sogenannte Metaoxychlorid ist mithin als Thorhydroxyd oder Thoroxyd zu betrachten, in denen wechselnde Mengen Hydroxyl oder O durch äquivalente Mengen Cl vertreten sind. Das durch Glühen von Metaoxyd oder Oxalat in trockenem HCl gewonnene Metathoroxychlorid bildet ein rein weißes, äußerst hygroskopisches Pulver, das in W. ll. ist unter Bildung einer mehr oder weniger oder ganz klaren Fl. Frisch bereitetes Metaoxychlorid löst sich in W. unter Zischen und beträchtlicher Wärmeentwickelung auf. Die wäss. Lsg. reagiert sauer; diese Rk. beruht jedoch nicht auf beigemengtem HCl, sondern kommt dem Metaoxychlorid als solchem zu. In absolutem A. ist es unl., es löst sich leicht und klar nach Hinzufügen kleiner Mengen W. Erwärmt man diese Lsg., so beginnt sie zu opalisieren; bei weiterem Erwärmen wird die Opalescenz immer stärker, bis sich ein feiner, in der Fl. suspendiert bleibender Niederschlag bildet. Beim Abkühlen treten die Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge ein. Bemerkenswert ist das Verhalten der

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 27, 41—53. — [2]) Daselbst 7, 345; JB. f. 1894, S. 510. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 132, 227. — [4]) Bull. soc. chim. [2] 21, 117.

wäss. Lsg. des Metathoroxychlorids gegen $AgNO_3$, mit dem es nicht reagiert. Daraus folgt, daß in der wäss. Lsg. keine Chlorionen enthalten sind. *Lg.*

G. Wyrouboff. Einige Bemerkungen zu der Abhandlung von H. P. Stevens über das Metathorium[1]. — Stevens[2] hat bei seinen Untersuchungen die gemeinschaftlich mit Verneuil veröffentlichte Arbeit des Vfs.[3] über die kondensierten Oxyde im allgemeinen und die polymeren Thoroxyde im besonderen nicht berücksichtigt, anderenfalls ihm gewisse Irrtümer, die Vf. berichtigt, nicht untergelaufen sein würden. *Lg.*

Butzkes selbstzündende Glühkörper, Aktiengesellschaft, in Berlin. Selbstzünder für Gasflammen. [D. R.-P. Nr. 121676][4]. — Ein Gewebe aus Baumwolle oder anderen verbrennlichen Fäden, die mit 0,03 mm dickem *Pt-Draht* versponnen sind, wird mit einer Lsg. von etwa 5 Tln. *Thoriumnitrat* und 12,5 Tln. *Platinchlorid* durchtränkt und verascht. Es hinterbleibt ein Geflecht von Pt-Drähten, worin Thoriumoxyd und Pt-Mohr gebettet sind. Das Thorium kann teilweise durch andere Edelerden, das Pt durch ein anderes der Pt-Gruppe angehöriges Metall ersetzt werden. *Gthr.*

Firma Carl Pieper in Berlin. Glühkörper für elektrische Glühlampen. [D. R.-P. Nr. 116141][5]. — Gemische von *Thorium-* oder *Titanmetall* oder *Stickstofftitan*, eventuell unter Zusatz von Cr oder Wo zur Erniedrigung des Smp., oder Gemische von *Graphit* hoher D. mit *Thoriumoxyd* mit oder ohne Ceroxydzusatz werden ohne Bindemittel durch sehr hohen Druck geformt. *Gthr.*

Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern aus Metalloxyden für elektrische Glühlampen. [D. R.-P. Nr. 117031][6]. — *Zirkonoxyd* oder *Thoriumoxyd* mit geringen Beimengungen von Yttriumoxyd, Ceroxyd, Erbiumoxyd oder Didymoxyd werden als feine Pulver mit einem Bindemittel geformt und gebrannt. Es resultieren hitzebeständige, leicht anregbare *Elektrolytglühkörper* von hohem Lichtstrahlungsvermögen. *Gthr.*

Paul Drossbach in Kleinschirna b. Freiberg i. Sa. Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern durch Verwendung höher oxydierter Thoriumsalze. [D. R.-P. Nr. 117755][7]. — An Stelle der bisher benutzten normalen *Thoriumsalze* verwendet man die höher oxydierten Thoriumverbb., die man erhält, wenn man nicht zu verd. Thoriumlsg. mit O behandelt oder wenn man in einer solchen Lsg. *Thoriumsuperoxyd*, wie es durch Fällen von Thoriumlsgg. mit H_2O_2 erhalten wird, auflöst. *Gthr.*

O. Knöfler in Plötzensee b. Berlin. Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern. [D. R.-P. Nr. 119699][8]. — Fäden, welche Verbb. von reiner *Thorerde* enthalten, werden mit solchen, welche *Thorium-* und *Ceriumverbb.* gemischt enthalten, verstrickt. Die hieraus gewonnenen Glühkörper sollen die gewöhnlichen, aus der Thor-Cerverb. bestehenden an Konstanz der Leuchtkraft und Stabilität in der Flamme übertreffen. *Gthr.*

---

[1] Zeitschr. anorg. Chem. **28**, 90—91. — [2] Vgl. vorstehendes Referat. — [3] Bull. soc. chim. [3] **21**, 118; JB. f. 1899, S. 563. — [4] Patentbl. **22**, 1089. — [5] Daselbst, S. 10. — [6] Daselbst, S. 301. — [7] Daselbst, S. 408. — [8] Daselbst, S. 704.

Rudolf Langhans in Berlin. Verfahren zur Herstellung eines Thorstrumpfes. [D. R.-P. Nr. 120312][1]). — Die Herstellung dieses *Glühstrumpfes* beruht auf der Bildung eines *cerhaltigen Thorzirkonglases*. Bedingung für das Zustandekommen dieses Körpers ist, daß das Gemisch die Elemente der sauren Komponenten, Kieselsäure und Zirkonoxyd, zu je 1 Mol.-Gew. und das Element des basischen Thoroxyds in Mengen von nicht weniger als 4 Mol.-Gew. für den Skelettkörper und von mindestens 8 Mol.-Gew. für den Glühkörper enthält. Zur Beseitigung der Empfindlichkeit gegen niedere Temperaturen wird dem Gemisch noch ein Glied der Erdalkaligruppe vom Typus RO, insbesondere Be, und zwar 1 bis 2 Mol.-Gew., zugesetzt. *Gthr.*

William Philippsthal in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern. [D. R.-P. Nr. 117047][2]). — Die mit den gebräuchlichen Salzen imprägnierten Gewebe werden mit in einem geeigneten Lösungsmittel gelösten, aschefreien, organischen Verbb. (Brenzkatechin, Hydrochinon, Kresol, organischen J.-Verbb. usw.) getränkt. Dadurch wird erreicht, daß das Aschenskelett eine vollkommen glatte Oberfläche erhält. *Gthr.*

Albert Koch in Schöneberg b. Berlin. Glühkörper für elektrische Bogenlampen. [D. R.-P. Nr. 123789][3]). — Die *Glühkörper* bestehen aus CaO als Grundstoff und einer Mischung von *Oxyden* der Metalle aus den Reihen des Zn, Mg, Al oder Cr mit seltenen Erden, ausgenommen Zirkonoxyd. *Gthr.*

Wilhelm Böhm in Berlin. Verfahren zur Herstellung von elektrischen Leucht- und Heizkörpern aus Leitern zweiter Klasse. [D. R.-P. Nr. 117550][4]). — Die zur Darstellung *Nernstscher Glühkörper* benutzten *Oxyde* werden durch Verdampfen im elektrischen Ofen als staubfeine Pulver gewonnen, die alsdann geformt werden. *Gthr.*

Charles Baskerville. Über die Existenz eines neuen, in Begleitung von Thorium vorkommenden Elementes[5]). — Die für die Versuche verwendeten, an sich schon ziemlich reinen Th-Präparate verschiedener Herkunft wurden auf folgendem Wege gereinigt. Die Lsg. des Sulfats in W. wurde mit Na_2SO_4 versetzt, um die noch in geringer Menge vorhandenen Ce-Verbb. abzuscheiden, und die Thorerde nach längerem Stehen des Filtrats mit $NaNO_2$ gefällt. Nach dem Auswaschen wurde der Niederschlag zur Entfernung der Na-Salze in HCl gelöst und die Thorerde mit NH_3 abermals gefällt und ausgewaschen. Unterwirft man ein so gereinigtes Prod. der fraktionierten Fällung, indem man in die genau mit NH_3 neutralisierte salzsaure Lsg. SO_2 einleitet und den Rest der Erde mit NH_3 ausfällt, so zeigen die aus diesen Niederschlägen hergestellten Oxyde ein verschieden hohes spez. Gew. Zu dem gleichen Ergebnis kommt man, wenn das nach obiger Vorschrift gereinigte $Th(OH)_4$ nach dem vom Vf. angegebenen Citratverfahren, bei dem die Fraktionierung auf der Schwerlöslichkeit eines bisher noch nicht genauer beschriebenen Th-Citrats beruht, behandelt. Wird dieses Citrat geglüht und der beim Eindampfen der Mutterlauge erhaltene Rückstand ebenso behandelt, so erhält man Oxyde, deren spez. Gew. verschieden

---

[1]) Patentbl. 22, 875. — [2]) Daselbst, S. 286. — [3]) Daselbst, S. 1293. — [4]) Daselbst, S. 301. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 23, 761—774.

hoch ist. Die Oxyde mit höherem spez. Gew. zeigen erheblich stärkere radioaktive Eigenschaften als die mit einem geringeren spez. Gew. Aus diesem Verhalten schließt Verf. auf die Existenz eines neuen Elementes, auf das die Radioaktivität der gewöhnlichen Th-Verbb. zurückzuführen ist und für das er den Namen *Carolinium* vorschlägt. Es wurden auch einige Atomgewichtsbestimmungen des Th ausgeführt, indem Vf. von dem $ThCl_4$ ausging, das aus dem durch Glühen des Citrats erhaltenen ThO_2 erhalten worden war. Durch Überführung in ThO_2 und Bestimmung der im $ThCl_4$ enthaltenen Menge Cl wurden die Atomgew. 223,2 und 223,3 gefunden. Die bisher angenommenen etwas höheren Werte erklären sich aus dem Vorhandensein des das Th in seinen Verbb. begleitenden neuen Elementes, dessen Atomgew. zwischen 260 und 280 zu liegen scheint. *Lg.*

Bohuslav Brauner. Über die Existenz eines neuen Elementes, das zusammen mit Thorium vorkommt [1]). — Vf. erwidert auf eine Prioritätsreklamation von Baskerville [2]) und hält seine Priorität aufrecht. *Ba.*

Metalle.

Allgemeines.

Louis Michel Bullier und La Société des Carbures Métalliques in Paris. Verfahren zur Abscheidung und Trennung von Metallen zusammengesetzter Schwefelerze. [D. R.-P. Nr. 120969] [3]). — Läßt man *Calciumcarbid* auf zusammengesetzte *S-Erze* in flüssigem Zustande einwirken, so entstehen reine oder carburierte Metalle gemäß der Affinität, welche die Metalle zum C besitzen. Besitzen die Metalle oder eines derselben das Vermögen, C aufzunehmen, so wird der C des Carbids mit den Metallen in Verb. treten oder diese verbleiben in freiem Zustande. Hierbei verbindet sich außerdem der S der Sulfide mit dem Ca zu *CaS*, dem einzigen Erdalkalisulfid, das bei irgend welchen angewendeten Temperaturen beständig ist. *Gthr.*

Siemens u. Halske, Aktien-Gesellschaft in Berlin. Verfahren zur Gewinnung von Metallen aus Schwefelerzen oder Hüttenprodukten. [D. R.-P. Nr. 121324] [4]). — Das Gemisch einer Metallchlorverb. und eines Metalloxyds oder eines Metallsauerstoffsalzes wird in der Wärme mit CaC_2 behandelt. Die Mengen der Cl-Verb. und der O-Verb. sind so zu wählen, daß das Cl dem Ca und der O dem C des Carbids annähernd entsprechen. Auch auf die Reinigung geschmolzener Metalle und zur Herstellung von Metallegierungen aus Metallverbb. ist das Verfahren anwendbar. *Gthr.*

O. Fröhlich. Metallgewinnung mittels Calciumcarbids [5]). — Durch die Einw. von *Calciumcarbid* auf Gemische von Chloriden und Oxyden werden *Metalle* und Metallegierungen erhalten. Auf diese Weise wurden

---

[1]) Chem. News 84, 219. — [2]) Daselbst, S. 179. — [3]) Patentbl. 22, 854. — [4]) Daselbst, S. 930. — [5]) Chemikerzeit. 25, 418—419.

Cu, Neusilber, Cu-Ni-, Cu-Sn-Legierungen, Mn- und Al-Bronze, Cu-Cr und -Ca-Legierungen, Legierungen von Schwermetallen mit Erdalkali- und Alkalimetallen dargestellt. Bei Verwendung von Carbonaten bzw. Sulfaten an Stelle des Chlorids, wie dies auch B. Neumann[1]) vorschlägt, sind die Rkk. schwächer. Die Carbid-Rk. dürfte sich mit Vorteil zur Metallgewinnung aus Erzen, zur Reinigung von Metallen und zur Erzeugung hoher Temperaturen anwenden lassen. *Dz.*

E. Villejean. Behandlung von Zink und Blei enthaltenden Mineralien. Verfahren Ellershausen[2]). — Das Verfahren von Ellershausen besteht 1. in der gleichzeitigen Extraktion von Zn, Pb und Ag durch Verflüchtigung, 2. in der chemischen Trennung des silberhaltigen Bleies im metallischen Zustande und des Zn als ZnS. Das grob zerkleinerte Mineral wird unter Zusatz von Kohle, Kalkstein und Eisenoxyd in einem Schmelzofen geschmolzen; die durch Ventilatoren angesaugten Dämpfe werden als Schlamm kondensiert, der 220 g Ag pro Tonne enthält. Durch die näher beschriebene Behandlung des Schlammes mit Rohnatronlauge erhält man schließlich *silberhaltiges Blei* und ein Gemisch von Zinkverbb., welches auf *Zink* verarbeitet wird. Der Chemismus des Verfahrens wird eingehend erörtert. *Dz.*

Lewis P. Hamilton und Edgar F. Smith. Darstellung einiger Legierungen im elektrischen Ofen[3]). — Vff. schmolzen Metalle zusammen in einem elektrischen Ofen folgender Konstruktion: Zwei Graphittiegel standen ineinander, durch MgO voneinander isoliert. Die eine Elektrode tauchte von oben ein, die andere ging quer durch die Tiegel hindurch; beide waren aus Kohle. Folgende Legierungen wurden erhalten, von denen Vff. Dichten und Zus. angeben; doch verzichten wir wegen des zufälligen Charakters der erhaltenen Legierungen auf die Wiedergabe der genauen Zahlen: 1. Wolframit + Kohle + Cu gibt eine Legierung von etwa 67 Proz. Cu und 23 Proz. W; die härteste der bekannten Cu-Legierungen. 2. Rutil + Kohle + Cu gibt ein messinggelbes Metall, zäh, nicht so hart wie das vorige, von etwa 91 Proz. Cu, 3 Proz. Ti, 3,5 Proz. Si und 2 Proz. C. 3. 2 Proz. Nb + Ta enthaltende Cu-Legierung aus Columbit + Kohle + Cu. 4. Legierung von 78 Proz. Cu und 8 Proz. Mo. 5. Kupferlegierung mit 3 Proz. Cr. 6. Legierung von 34 Proz. Cu, 25 Proz. Al, 33 Proz. W. 7. 82 Proz. Fe + 7,3 Proz. Ti + 1,7 Proz. W. 8. 76,4 Proz. Fe, 16,3 Proz. Cr, 2,5 Proz. Ti, 2,4 Proz. Si. 9. 59,8 Proz. Nb, 18,8 Proz. Ta, 15,7 Proz. Fe, 0,6 Proz. W. 10. Harte Legierung von 80 Proz. Fe, 10 Proz. Nb, 3 Proz. Ta, 3 Proz. Ti, 2 Proz. C und 2 Proz. Si. Sämtliche Legierungen enthielten mehr oder weniger C und Gangart. *H. D.*

G. Cartaud. Über die zellige Struktur einiger Metalle[4]). — Läßt man geschmolzene *Metalle*, wie Pb, Sn, Zn, Cd, Bi, über geeignete Glasplatten fließen, so daß die Metalle rasch erkalten und in dünner Schicht erstarren, so erscheint die Oberfläche beim Bi deutlich kristallinisch, bei den anderen Metallen wie von einem Netz von Zellen bedeckt. Bei den amorphen Körpern scheint die *zellige Struktur* die normale zu sein.

---

[1]) Chemikerzeit. **24**, 1013; JB. f. 1900, S. 283. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] **13**, 97—103. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **23**, 151—155. — [4]) Compt. rend. **132**, 1327—1329.

Bei den kristallisierten Körpern verbindet sie sich mit der kristallinischen Struktur und kann sogar dieselbe überdecken. *Dz.*

J. A. Erving und W. Rosenhain. Die kristalline Struktur der Metalle[1]. — Vff. untersuchten die Mikrostruktur der Metalle und die Veränderungen durch Druck. Bei auf Glas erstarrtem Cd, Pb, Sn und Zn tritt der Aufbau aus Kristallkörnern ohne Ätzung schon gut hervor. In den Legierungen (Pb + Sn, Cu + Ag, Pb + Bi u. a.) treten auch die Körnergrenzen der Komponenten gut hervor. Das *„Fließen" der Metalle* ist dem der Fll. vergleichbar, nur ist bei ersteren die Verschiebung der Teilchen an bestimmt orientierte Flächenscharen gebunden. Durch die Gleitung wird eine andere Orientierung der Metallteilchen im allgemeinen nicht bewirkt. Die *Mikrostruktur der Legierungen* könnte vielleicht eine Erklärung an die Hand geben für das eigentümliche Verhalten derselben hinsichtlich der Variation ihrer elektrischen Leitfähigkeit mit der Temperatur. *Dz.*

J. A. Erving und Rosenhain. Die Kristallstruktur der Metalle[2]. — Bei Cu, Ag, Pb, Cd, Sn, Zn, Ni, nicht aber bei Fe konnten unter der Einw. starken Druckes Zwillinge erzeugt werden, gekennzeichnet durch die verschiedene Richtung der Gleitflächen auf polierten Flächen. Die *Plastizität der Metalle* ist auf die Gleitung bzw. den Raumwechsel der einzelnen Kristallelemente und auf die Zwillingsbildung zurückzuführen. *Dz.*

G. T. Beilby. Das Kleingefüge der Metalle[3]. — Bei mikroskopischer Prüfung der durch Bruch, Zug, Drehung, Hämmern oder Schleifen erhaltenen *Metalloberflächen* wurden zwei Formen beobachtet, nämlich kleine Splitter („spicules") und eine durchsichtige, glasähnliche Substanz. Diese beiden Formen der Metallsubstanz scheinen von der besonderen thermischen oder chemischen Behandlung des Metalls unabhängig zu sein. Der Durchmesser der Splitter beträgt $^1/_{300}$ bis $^1/_{400}$ mm, die Dicke derselben dürfte weniger als $^1/_{1200}$ mm betragen. Die Splitterform geht in die durchsichtige Form über, wenn das Metall auf einer harten, polierten Fläche gepreßt oder gehämmert wird. Es wurden die Metalle Au, Ag, Pt, Co, Ni, Cr, Fe, Cu, Pb, Bi, Sb, Sn, Cd, Mg, Al, Zn und Na untersucht. Die Zink- und Zinnlegierungen des Kupfers zeigen dasselbe Verhalten wie die reinen Metalle. *Dz.*

G. Gravaris. Bestätigung der bestehenden Beziehung zwischen der Deformation der Metalle und dem Restitutionskoëffizienten ihrer Elastizität[4]. — Die für den Koëffizienten berechneten Werte werden den von Amagat für *Glas*, *Stahl*, *Kupfer*, *Blei* gefundenen gegenübergestellt und eine befriedigende Übereinstimmung konstatiert. *Dz.*

Ludwig Holborn und Arthur L. Day. Über die Ausdehnung gewisser Metalle bei hohen Temperaturen[5]. — Vff. haben die *Ausdehnung* folgender *Metalle* und *Metallegierungen* bei hohen Temperaturen bestimmt: Pt, Pd, Platin-Iridium (80 Proz. Pt, 20 Proz. Ir), Ag,

---

[1]) Phil. Trans. Roy. Soc. London A **193**, 353—375; N. Jahrb. f. Mineral. 1901, II, S. 170—172; Ref. Chem. Centr. **72**, II, 759—760; vgl. JB. f. 1900, S. 351. — [2]) Phil. Trans. Roy. Soc. London A **193**, 353; Bull. Soc. franç. Minéral. **23**, 228—229; Ref. Chem. Centr. **72**, I, 361. — [3]) Chem. News **84**, 163. — [4]) Compt. rend. **133**, 364—366. — [5]) Sill. Amer. J. [4] **11**, 374—390.

Ni, Constantan (60 Proz. Cu, 40 Proz. Ni), Schmiedeeisen, Stahl. Die erhaltenen Resultate sind in Tabellen zusammengestellt. *Dz.*

E. Maey. Neue Bestimmung der Dichte der Kupfer-Zinn-, Kupfer-Zink- und Zinn-Zinklegierungen [1]. — Die Zus. der hergestellten *Legierungen* wurde aus den ursprünglich verwendeten Bestandteilen berechnet. Bei den Wägungen in W. wurde auf die Abwesenheit von Hohlräumen in den Legierungen geachtet. Folgende Werte wurden für die DD. erhalten:

Kupfer-Zinn.

Proz. Sn	28	39,2	42	56	59	70,3	78,4	80	100
D. . . .	8,903	8,980	8,791	8,357	8,210	7,972	7,726	7,735	7,284

Kupfer-Zink.

Proz. Zn	0	19,8	52,4	53,5	61,4	63,7	65,4	67,1
D. . . .	8,862	8,459	8,149	8,143	7,976	7,951	7,904	7,873
Proz. Zn	67,8	68,4	76,4	85,0	87,9	94,1	100	
D. . . .	7,878	7,833	7,714	7,595	7,481	7,311	7,087	

Zinn-Zink.

Proz. Zn	0	25	50	75	100
D	7,284	7,233	7,190	7,110	7,087

Die angegebenen Werte der DD. gelten für Zimmertemperaturen von 10 bis 20° bezogen auf W. von 4°. *Dz.*

E. Maey. Das spezifische Volum als Bestimmungsmerkmal chemischer Verbindungen unter den Metallegierungen [2]. — Alle binären *Metallegierungen*, über deren spez. Gew. genügend vollständige Beobachtungen vorliegen, lassen sich in zwei Gruppen ordnen. Die erste enthält solche Legierungen, deren spez. Vol. mit großer Annäherung sich nach der Mischungsformel berechnen läßt. Die geringen Abweichungen lassen keinen Schluß auf die Existenz von Verbb. zu. Die zweite Gruppe der Legierungen weisen alle mehr oder weniger große Abweichungen in gesetzmäßiger Weise von den nach der Mischungsformel berechneten Volumwerten auf, und zwar sämtlich Kontraktionen. Die Kurve der spez. Voll. nach der Zus. besteht dann aus zwei oder mehr geraden Linien, die sich in Knickpunkten unter meist sehr stumpfen Winkeln schneiden. In diesem Falle kann die Existenz einer Verb. zwischen den Bestandteilen angenommen werden, deren Zus. sich aus der Ordinate des Knickpunktes ergibt. Die Untersuchung des Vfs. ergab die Feststellung folgender zum Teil bereits von anderer Seite angegebener Verbb.: $SnAg_3$, Au_2Bi_3, Au_2Pb_3, BiPb oder Bi_2Pb_3, FeSb, $SnCu_2$, $CuZn_2$. Zum Schlusse werden die Resultate der Arbeit von Kerp und Böttger [3] über die *Alkaliamalgame* diskutiert. *Dz.*

Edm. van Aubel. Über die Dichte der Legierungen [4]. — Die *Legierung von Aluminium und Antimon*, entsprechend der Verb. AlSb hat den Smp. bei 1078 bis 1080°, während die Smpp. von Al und Sb 660° bzw. 630° sind. Diese Legierung mit 18,87 Proz. Al und 81,13 Proz. Sb hat $D._4^{16} = 4,2176$. Falls bei der Bildung der Legierung keine Volumänderung stattfinden würde, würde die D. 5,2246 sein, wobei

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 38, 289—291. — [2]) Daselbst, S. 292—306. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 25, 69; JB. f. 1900, S. 487. — [4]) Compt. rend. 132, 1266—1267.

für Al D. = 2,67, für Sb D. = 6.72 ist. Bei der Bildung dieser Legierung findet also eine beträchtliche Volumvermehrung statt. Es läßt sich dies dadurch zahlenmäßig ausdrücken, daß 7,07 ccm Al + 12,07 ccm Sb = 23,71 AlSb sind. *Dz.*

T. J. Baker. Die Thermochemie der Legierungen von Kupfer und Zink [1]). — Die *Kupfer-Zinklegierungen* wurden aus dem reinsten käuflichen Cu und Zn hergestellt und in eiserne Formen gegossen. Die Legierungen mit 20 bis 30 Proz. Cu konnten leicht in einer Reibschale gepulvert werden, die anderen wurden mit einer sehr feinen Feile in ein Pulver verwandelt. Als geeignetste Lösungsmittel erwiesen sich eine Mischung von $FeCl_3$- und NH_4Cl-Lsgg. und eine Mischung von $CuCl_2$- und NH_4Cl-Lsgg. Die Untersuchung ergab, daß die Darst. einer Legierung zwischen Cu und Zn immer mit einer Wärmeentw. verbunden ist. Die maximale *Bildungswärme* tritt auf bei einer Legierung von der Zus. $CuZn_2$ und beträgt 10143 cal. pro g-Mol. Möglicherweise existiert auch eine Verb. entsprechend der Formel CuZn. Die Schätzung Lord Kelvins bezüglich der *Molekulardimensionen des Kupfers und Zinks*, nach welcher die Grenzen zwischen 10^{-8} cm und 10^{-9} cm liegen, wird bestätigt. Gelegentlich dieser Arbeit wurde die *Lösungswärme von Chlor* in W. zu 4977 cal. bestimmt. *Dz.*

Edm. van Aubel. Über den elektrischen Widerstand der reinen Metalle [2]). — Vf. diskutiert die Resultate der Arbeiten von Mathiessen [3]), Dewar und Fleming [4]) und Fleming [5]) über den *elektrischen Widerstand* der reinen *Metalle* und ist der Ansicht, daß die bedeutenden Abweichungen unter den verschiedenen Resultaten neue Untersuchungen nötig erscheinen lassen. Es scheint auch der Schluß nicht gerechtfertigt zu sein, daß der elektrische Widerstand aller reinen Metalle in der Nähe des absoluten Nullpunktes der Temperatur gegen Null konvergiert. *Dz.*

George Thomas Beilby und George Gerald Henderson. Die Einwirkung von Ammoniak auf Metalle bei hohen Temperaturen [6]). — *Metalle* werden im allgemeinen bei der Einw. von *Ammoniak* bei hohen Temperaturen entweder teilweise oder vollständig in *Nitride* verwandelt, oder es erleiden die Metalle hierbei eine Veränderung hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften, wie Farbe, Glanz, Elastizität, elektrische Leitfähigkeit. Diese Veränderungen werden durch vorübergehende Bildung und Zers. unbeständiger Nitride hervorgerufen, selbst wenn kein Stickstoff dauernd aufgenommen wird. Nach der mikroskopischen Untersuchung der Struktur so veränderter Metalle scheinen diese unbeständigen Nitride leichter schmelzbar als die Metalle selbst zu sein. Die maximale Absorption von Stickstoff durch jedes Metall ist abhängig von dem Aggregatzustande des Metalls, der Temperatur, dem Überschuß an Ammoniak und der Einwirkungszeit. Die Nitride können nur bei Ggw. von überschüssigem NH_3 entstehen, da sie beim Erhitzen in Wasserstoff leicht in Stickstoff und Metall zers. werden. Die Bildung des *Eisennitrids* beginnt langsam bei 450°, erfolgt bei 850 bis 900°,

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **38**, 630—636. — [2]) Physik. Zeitschr. **2**, 371—373. — [3]) Archives des sciences physiques Génève [4] **4** (1897). — [4]) Phil. Mag. [5] **34**, 326; **36**, 271; **45**, 525; JB. f. 1892, S. 429. — [5]) Lond. R. Soc. Proc. **66**, 50; JB. f. 1900, S. 424. — [6]) Chem. Soc. J. **79**, 1245—1256.

dürfte aber auch noch bei höherer Temperatur eintreten. Das zuerst von Stahlschmidt[1]) dargestellte Fe_4N_2 enthält rechnungsmäßig 11,13 Proz. N; Vff. fanden 10,59 Proz. N. Die beobachteten Eigenschaften der Verb. entsprechen den Angaben von Fowler[2]). Das dargestellte *Kobaltnitrid*, Co_4N_2, entsteht am leichtesten bei 470°. Grauschwarzes Pulver, l. in verd. HCl und H_2SO_4, leicht zers. beim Erhitzen im H-Strom. Das *Nickelnitrid*, Ni_3N (?), entsteht bei etwa 550°. Schwarzes Pulver, ll. in verd. HCl und H_2SO_4. Das *Kupfernitrid*, Cu_3N (?), ist leicht zers. durch H und ist nur innerhalb enger Temperaturgrenzen beständig. *Silber*, *Gold* und *Platin* zers. auch NH_3 bei höherer Temperatur, wenn auch nur in geringerem Grade als die anderen Metalle. Ihre physikalischen Eigenschaften werden dabei verändert, wahrscheinlich infolge der Bildung unbeständiger Nitride. Ein ähnliches Verhalten zeigten Al, Zn, Sn, Pb und verschiedene Legierungen. *Dz.*

O. Boudouard. Reduzierende Einwirkung des Kohlenstoffs auf die Metallverbindungen[3]). — Die Einw. des Kohlenstoffs auf die verschiedenen Metallverbb. hängt von der Natur des Metalls und der Reaktionstemperatur ab. Es wurde eine im Chlorstrom bei Rotglut geglühte Holzkohle verwendet, das Gemisch von Metallsalz und überschüssiger Kohle auf bestimmte Temperaturen erhitzt und die sich entwickelnden Gase untersucht. *Calciumcarbonat* gibt beim Erhitzen mit Kohle bei 650° im Mittel ein Gasgemisch mit 34,2 Proz. CO_2 und 65,8 Proz. CO, bei 800° 22 Proz. CO_2 und 78 Proz. CO. Beim *Baryumcarbonat* enthält das Gasgemisch bei der Reduktion bei 800° 95 Proz. CO und 5 Proz. CO_2, beim *Baryumsulfat* bei 800° 17,1 Proz. CO_2 und 82,9 Proz. CO, beim *Zinkoxyd* bei 1125 bis 1150° 10 Proz. CO_2 und 99 Proz. CO; bei 800 bis 1100° wurde bei zweistündigem Erhitzen des Gemisches von $ZnO + C$ kein Gas entwickelt. *Nickeloxyd* liefert bei 800° 98,9 Proz. CO_2 und 1,1 Proz. CO, bei 550° 98,3 Proz. CO_2 und 1,7 Proz. CO, *Kupferoxyd* bei 445° 99,0 Proz. CO_2 und 1 Proz. CO. Die von Berthelot[4]) erhaltenen Resultate bei der Reduktion der Alkalisulfate durch Wasserstoff und Kohlenstoff werden durch diese Untersuchungen bestätigt. Die reduzierende Wirkung wird nicht von der Kohle selbst, sondern von dem zunächst entstehenden Kohlenoxyd ausgeübt. Die Resultate stimmen mit jenen überein, die beim Studium der Rk. $2\,CO \rightleftarrows CO_2 + C$ erhalten wurden[5]). *Dz.*

Berthelot. Verschiedene Versuche mit Metallen und Kohlenoxyd[6]). — Vf. hat die Einw. von *Kohlenoxyd* auf eine Reihe von *Metallen*, wie Hg, Sn, Pb, Cu, Al, Zn, Cd, Fe, Co, Ni, Sb, Se, Te untersucht. CO vereinigt sich mit Se und Te ebenso wie mit S. Es entstehen aber nur Spuren dieser Verbb., da diese bei Rotglut, ähnlich wie die Ni-Verb., zers. werden. *Dz.*

Ed. Donath. Notiz zur Fällung einiger Metallsulfide mit Thiosulfat[7]). — Wenn man eine *Cadmiumlsg.* (in Form von Chlorid oder

[1]) Ann. Phys. 125, 37. — [2]) Chem. Soc. J. 79, 285. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 25, 282—287. — [4]) Compt. rend. 110, 1106; JB. f. 1890, S. 247. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 21, 269, 463, 465, 712, 713; 23, 137; JB. f. 1899, S. 533, 534. — [6]) Ann. chim. phys. [7] 22, 303—305. — [7]) Zeitschr. anal. Chem. 40, 141—143.

Sulfat) mit NH_3 übersättigt, mit Essigsäure im Überschuß versetzt und in die sd. Lsg. gepulvertes $Na_2S_2O_3$ einträgt, so ist nach halbstündigem Kochen und zeitweiligem Zutropfen von Essigsäure sämtliches Cd als Sulfid, gemengt mit Schwefel, gefällt. *Zink* wird unter gleichen Umständen fast gar nicht gefällt, wenn es allein in Lsg. ist, bei Ggw. von Cd fällt es aber mit diesem zum Teil aus. Bei gleicher Arbeitsweise fällt *Nickel* aus seinen Lsgg. aus, *Kobalt* nicht. Die Rk. eignet sich zum *qualitativen Nachweis geringer Mengen Nickel neben viel Kobalt.* *Dz.*

John T. Norton jr. Die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Metallsalzlösungen bei hohen Temperaturen und Drucken [1]). — Einleitend wird die einschlägige Literatur besprochen. Beim Erhitzen der *Metallsalze* mit *Natriumthiosulfatlsg.* auf 140 bis 200° unter Druck werden Ni, Co, Fe, Zn, Pb, Hg, Ag, Cu, Cd, Sb, Bi vollständig als Sulfide gefällt. Beim Mn findet nur teilweise Fällung statt, und As scheint aus einem Arsenat ohne Zusatz von Säure überhaupt nicht gefällt zu werden. Sn wird aus einem Stannosalz überhaupt nicht ausgefällt, sondern gibt einen schmutzigweißen Niederschlag unbekannter Zus. Die Salze von Al, Cr, Ti, Zr und Th werden vollständig als Hydroxyde gefällt, beim Be ist die Fällung als Hydroxyd unvollständig. Salze von Se und Te werden red. und die Elemente ausgefällt. Mit Ba, Sr, Ca wurden weiße Niederschläge in einer hellgelben Fl. erhalten. Tl-Salze ergaben eine weiße, schwammige Masse, Mg ergab keine Fällung, Mo-, V- und U-Salze ergaben dunkel gefärbte Fll., Salze von Au und Pt schwache dunkle Niederschläge. *Dz.*

W. Herz. Zur Kenntnis einiger allotroper Modifikationen von anorganischen Verbindungen [2]). — *Nickelsulfid*, aus einer Lsg. von $NiSO_4$ mit Schwefelammonium gefällt, mit W. dekantiert, ist in $^1/_2$ n-HCl l. Nach mehrtägigem Stehen an der Luft löst es sich ohne wahrnehmbare Bildung von H_2S, indem die entstehende Lsg. Sulfat enthält. — *Chromhydroxyd*, aus Chromalaun gefällt, ist in Alkalilauge ll., schwerer dagegen nach dem Auswaschen und Trocknen. — Weitere Versuche betreffen die Farbenänderung des *Zinkoxyds* beim Erwärmen, welche die Angaben von Ostwald in seinen „Grundlinien" bestätigen. *Dz.*

W. Herz. Über quantitative Metallfällungen durch organische Basen [3]). — Zum Teil gemeinschaftlich mit Drucker hat Vf. [4]) gezeigt, daß organische Basen mit hohen Dissoziationskonstanten zu quantitativen Metallfällungen verwendet werden können. Vf. zeigt nun, daß sich mittels *Guanidin* auch *Kupfer* und mittels *Piperidin Magnesium*, *Kupfer* und *Zink* bestimmen lassen. *Piperazin* fällt nur unvollständig. Auch Tetramethylammoniumhydroxyd ist praktisch nicht empfehlenswert, da die Fällungen zwar quantitativ, aber gelatinös sind. *Dz.*

A. Jäger. Über das Verhalten einiger Schwermetallfluoride in Lösung [5]). — Das Fluor folgt den für die Gruppe der Halogene maßgebenden Regeln bezüglich der Löslichkeit nicht. So bildet es mit Ag

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 28, 224—232; Sill. Amer. J. [4] 12, 115—122. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 28, 342—345. — [3]) Daselbst 27, 310—311. — [4]) Daselbst 26, 90, 347; JB. f. 1900, S. 353 u. 463 f. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. 27, 22—40.

keine unl. Verb., dagegen sind die Erdalkaliverbb. schwer l. Es wurde die Löslichkeit von *Metalloxyden* in HF verschiedener Konz. bei konstanter Temperatur bestimmt. Die verwendeten Meßpipetten wurden mit Bienenwachs, die Meßkolben mit französischem Marineleim überzogen. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in dicht schließenden Flaschen aus Guttapercha durchgeführt. *Mercurifluorid* ist in Lsg. zu etwa 80 Proz. hydrolytisch gespalten, und die Hydrolyse erfordert für die *Flußsäure* die Formel H_2F_2. *Cuprifluorid* ist ebenfalls hydrolysiert, doch erheblich geringer. KF erniedrigt die Löslichkeit von HgO und CuO in Flußsäure, wodurch die Existenz von komplexen Fluoriden ausgeschlossen ist. *Cadmiumfluorid* ist in W. etwa 0,3-molar l., in HF erheblich mehr. Das *Bleifluorid* scheint sich bezüglich seiner Löslichkeit nicht in die entsprechende Reihe der Bleihaloide einzufügen. Die Löslichkeit des Fluorids beträgt 5,5 Millimol. auf 1000 ccm W. $Pb(OH)_2$ zers. bis zu einem Gleichgew. mit freiem Alkali die Alkalihaloide gemäß den Bleihaloidlöslichkeiten und scheint mit den Bleihaloiden komplexe Verbb. zu bilden. *Dz.*

William H. Sodeau. Die Zersetzung der Chlorate. 3. Teil. Calciumchlorat und Silberchlorat [1]). — Das wasserfreie *Calciumchlorat*, durch Erhitzen des Dihydrats, $Ca(ClO_3)_2 . 2 H_2O$, auf 160 bis 165° dargestellt, entwickelt bei langsamer Zers. sowohl bei Atmosphärendruck als auch bei 4 mm Druck 0,58 bzw. 0,54 Proz. freies Chlor. Die Zersetzungsdauer betrug 100 bis 140 Min. Bei rascher Zers. (Dauer etwa 6 Sek.) wurden 2 bis 2,35 Proz. freies Chlor entwickelt beim Erhitzen bis 355°. Da die Menge des freien Chlors unabhängig vom Druck ist, kann das im Rückstand vorhandene $CaCl_2$ nicht durch Einw. von Cl auf zuerst gebildetes CaO entstanden sein. *Silberchlorat* explodiert leicht durch einen Hammerschlag. Beim Erhitzen auf etwa 350° explodiert es, wobei nach den Analysen des Rückstandes 5,1 bis 8,7 Proz. des als Chlorid vorhandenen Chlors als freies Chlor in den entwickelten Gasen enthalten sind. Der Rückstand enthält infolge der Zers. des gebildeten Ag_2O etwas metallisches Ag. Bei langsamer Zers. (Dauer 90 bis 140 Min.) und gewöhnlichem Druck werden nur 0,15 bis 0,25 Proz. freies Cl abgespalten, bei 20 mm Druck 6,75 Proz., bei $2^1/_2$ mm Druck 22,6 Proz. Cl. Bei vollkommenem Vakuum und völliger Vermeidung der Einw. von Cl auf Ag_2O würden 36 Proz. Cl entwickelt werden. Bei der langsamen Zers. der beiden Chlorate erfolgt die primäre Entw. von O und Cl durch zwei gleichzeitige unabhängige Rkk. gemäß den Gleichungen: $2 M(ClO_3)_2 = 2 MCl_2 + 6 O_2$ und $2 M(ClO_3)_2 = 2 MO + 2 Cl_2 + 5 O_2$, wobei $M = Ca, = Ag_2$ ist. Beim Calciumchlorat ist die „Chloridzers." 180 mal so groß als die „Oxydzers.", und das freie Cl wirkt auf das Oxyd oder Oxychlorid nicht ein. Das Verhalten ist also ähnlich jenem des Ba-Chlorats. Beim Silberchlorat ist die „Chloridzers." kaum 1,8 mal so groß als die „Oxydzers.". Gleichzeitig erfolgt auch die Rk. $Ag_2O + Cl_2 = 2 AgCl + O$. Das Ag-Chlorat verhält sich ähnlich dem Ba- und Ca-Salz, indem es während der Zers. schm. Ag- und Pb-Chlorat liefern große Mengen Oxyd bei der Zers., obwohl das gebildete Oxyd

---

[1]) Chem. Soc. J. 79, 247—253.

durch das gleichzeitig entwickelte Cl rasch angegriffen wird. Bei der Zers. der Chlorate des Ba und Ca entsteht ohne Zwischenbildung von Oxyd direkt Chlorid und O. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte in der Umwandlung dieser Chlorate beim Erhitzen in isomere, in welchen das Metall direkt an Cl gebunden ist, liegen, oder es könnte die Zers. zwischen 2 Moll. erfolgen, wobei das Cl des einen sich mit dem Metall des anderen Mol. vereinigt. (Die mögliche Zwischenbildung von Perchlorat erscheint hier nicht berücksichtigt. D. Ref.) *Dz.*

Otto Meurer in Köln a. Rh. Verfahren zur Herstellung von Metallsulfaten aus Metallsulfiden. [D. R.-P. Nr. 120822] [1]). — *Metallsulfide* werden in Ggw. von *Eisenbisulfid* mit *Alkalimono-* oder *-polysulfiden* oder mit Alkalisulfat und Kohle erhitzt und dann an der Luft unter Erwärmung der Selbstoxydation überlassen. Die *Metallsulfate* werden dann extrahiert, während Fe_2O_3 im Rückstande hinterbleibt. *Gthr.*

Adolf Clemm in Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Sulfaten und Chlor aus Chloriden. [D. R.-P. Nr. 115250] [2]). — Man leitet SO_2 und *O* bzw. Luft, oder SO_3 und O bzw. Luft über *Chloride*, die auf mindestens ihren Smp. erhitzt und vorher zur Vermeidung des für die Rk. schädlichen Zusammenfließens mit schwer oder nicht schmelzenden Stoffen, wie Ton, Gips, Kieselgur u. dgl., vermischt werden. *Gthr.*

F. Brünjes in Langelsheim a. Harz. Verfahren zum Aufschließen von zink- und baryumhaltigen Kupferschlacken. [D. R.-P. Nr. 122091] [3]). — Die in Betracht kommenden Schlacken — ziemlich konstante Verbb. von *Barymsulfid mit kieselsaurem Zinkoxyd* und *freiem ZnO* — werden mit Na_2SO_4 unter Zusatz von so viel Kohle aufgeschlossen, daß nur die Hälfte des Na_2SO_4 zu Na_2S red. wird. Beim Auswaschen des Rk.-Prod. mit W. hinterbleiben im wesentlichen *$BaSO_4$* und *ZnS*, die als Farben Verwendung finden. Will man das in den Schlacken enthaltene Zn für sich als ZnS gewinnen, so wird das ganze Na_2SO_4 mit Kohle zu Na_2S red. *Gthr.*

Charles Baskerville. Einige chlorwasserstoffhaltige Sulfate [4]). — Beim schwachen Erhitzen von $HgSO_4$ im HCl-Strome erhielt Ditte [5]) die Verb. $HgSO_4 . HCl$. Die Verb. wurde vom Vf. und Lionel Weil auch erhalten beim Eindampfen von $HgSO_4$ mit konz. HCl und Sublimation des Rückstandes bei 240°. Eine andere *Quecksilberverb.* von der Zus. $HgSO_4 . 2 HCl$ wurde erhalten als weiße, kristallinische Masse bei schwachem Erhitzen von $HgSO_4$ im trockenen HCl-Strome. Die Verb. ist sehr zerfließlich. Beim Erhitzen von $HgCl_2$ und $H_2SO_4 . H_2O$ in einer Porzellanschale scheiden sich gut ausgebildete, monokline Kristalle von der Zus. $HgSO_4 . 2HCl . H_2O$ aus. Gemeinschaftlich mit Isaac F. Harris stellte Vf. auch *chlorwasserstoffhaltige Cadmiumsulfatverbb.* dar. Wird die Verb. $3 CdSO_4 . 8 H_2O$ auf 150° erhitzt, so werden $4 H_2O$ abgespalten. Der Rückstand nimmt beim Erhitzen im trockenen HCl-Strome bei der gleichen Temperatur HCl auf unter Bildung von $3 CdSO_4 . H_2O . 4 HCl$. Diese Verb. wird bei 200° entwässert unter Bildung von $3 CdSO_4 . 8 HCl$. Bei längerer Einw. des HCl bei 200° oder

[1]) Patentbl. **22**, 821. — [2]) Daselbst, S. 3. — [3]) Daselbst, S. 1036. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. **23**, 894—897. — [5]) Ber. **12**, 361; JB. f. 1879, S. 294.

bei kurzem Erhitzen auf Rotglut entsteht $CdCl_2$. Es wurden auch Versuche mit $ZnSO_4$ durchgeführt. *Dz.*

Henri Iscovesco in Paris u. Arthur Dworzak in Riga. Verfahren zur Herstellung von Metallcementen. [D. R.-P. Nr. 123295][1]. — *Erze* (insbesondere *Eisenerz*), *Graphit* und *Schwefel* werden annähernd im Verhältnis von 28 : 2 : 40 unter Erhitzung miteinander gemischt. *Gthr.*

S. A. Tucker u. H. R. Moody. Die Darstellung einiger neuen Metallboride[2]. — Vff. beschreiben die Bildung und Eigenschaften einiger neuer *Boride* des *Zirkons*, *Chroms*, *Wolframs* und *Molybdäns*. Die Mischung der Metalle mit Bor wird durch Einw. eines Stromes von 200 bis 275 Amp. und 60 bis 75 Volt im elektrischen Ofen erhitzt. Die Bildung erfolgt in wenigen Minuten. Die dargestellten Verbb. haben die Formeln Zr_3B_4, CrB, WB_2 und Mo_3B_4, sind kristallinisch, hart, von hohem spez. Gew., schwer angreifbar von Säuren. Die Boride des Cu und Bi konnten nicht erhalten werden. *Dz.*

A. Recoura. Einwirkung eines Metallhydrats auf die Lösungen anderer Metallsalze. Basische Salze zweier Metalle[3]. — Bei der Einw. gewisser Metallhydrate auf die Lsgg. von Salzen anderer Metalle erfolgt leicht die Bildung eines basischen Salzes beider Metalle, wie dies auch schon von Mailhe[4] angegeben wurde. Vf. beschreibt eine Anzahl von Verbb., die er bei der Einw. von *Cuprihydrat auf Metallsulfate* erhielt. Beim Erhitzen von Cuprihydrat mit $ZnSO_4$-Lsg. wurde die Verb. $3CuO . ZnO . SO_3 + aq$ erhalten. Es liegt eine Verb. und kein Gemisch der basischen Sulfate vor, da diese *Verb. von Cuprihydrat und Zinksulfat* gegen sd. Sodalsg. beständig ist. Während die Bildung dieser Verb. schon nach kurzem Erhitzen erfolgt, entstehen Verbb. mit anderen Sulfaten oft erst nach 1- bis 2stündigem Erhitzen. Noch viel mehr Zeit beansprucht die Bildung solcher Verbb. bei gewöhnlicher Temperatur. Es wurden die folgenden Verbb. dargestellt: $3CuO(ZnO . SO_3)$ (schwach bläulichgrün), $24CuO . 7(ZnO . SO_3)$ (hellblau), $3CuO(CdO . SO_3)$ (hellblau), $20CuO . 6(CdO . SO_3)$ (lebhaft blau), $3CuO(MnO . SO_3)$ (graugrün), $24CuO(MnO . SO_3)$ (grün), $3CuO(CoO . SO_3)$ (hellgrünlich), $24CuO(CoO . SO_3)$ (blau), $16CuO . 5(NiO . SO_3)$ (hellblaugrün), $20CuO(NiO . SO_3)$ (hellblau), $3CuO(CuO . SO_3)$ (hellgrün). In der Hitze entstehen mit allen Sulfaten, ausgenommen das Nickelsulfat, Verbb. von der Zus. $3CuO . MO . SO_3$. Beim $NiSO_4$ entsteht in der Siedehitze die Verb. $16CuO . 5(NiO . SO_3)$. Die anderen angegebenen Verbb. wurden bei gewöhnlicher Temperatur erhalten; diese Salze sind mehr basisch als die in der Hitze entstehenden. *Dz.*

Paul Sabatier. Wirkung eines Metalloxyds oder -hydrats auf die Lösungen der Salze anderer Metalle; gemischte basische Salze[5]. — Die Einw. eines *Metalloxyds* oder -hydrats auf eine Lsg. eines anderen Metalles kann in folgender Weise erfolgen. 1. Es findet keine Einw. statt. 2. Es erfolgt einfacher Ersatz des Hydrats des gelösten Salzes. 3. Es erfolgt teilweiser Ersatz unter gleichzeitiger Bildung eines basischen Salzes eines der Metalle. 4. Das gelöste Salz wird durch das

[1] Patentbl. 22, 1416. — [2] Chem. News 83, 284. — [3] Compt. rend. 132, 1414—1416. — [4] Daselbst, S. 1273. — [5] Daselbst, S. 1538—1540.

leicht reduzierbare Oxyd oder Hydrat oxydiert, oder es wird umgekehrt das Oxyd durch das gelöste Salz oxydiert; häufig entsteht dabei ein basisches Salz. 5. Es entsteht ein gemischtes Oxyd mit oder ohne gleichzeitige Bildung eines basischen Salzes. 6. Es erfolgt die Bildung eines basischen Salzes beider Metalle. Für diese 6 Typen werden Beispiele angeführt und auf die Arbeiten von Recoura[1]) und die des Vfs.[2]) hingewiesen. *Dz.*

G. André. Beobachtungen über die mehrere Metalloxyde enthaltenden basischen Salze[3]). — Mit Beziehung auf die Mitteilungen von Mailhe[4]) und Recoura[5]) verweist Vf. auf seine früheren Arbeiten[6]) über komplexe Oxychloride, welche aus basischen Salzen zweier Metalle bestehen. *Dz.*

G. Bodländer. Die Untersuchungen von komplexen Verbindungen[7]). — Die komplexen Säuren und Salze müssen in der Lsg. nicht dieselbe Zus. haben wie im festen Zustande. Für die Beurteilung der Konstitution kommen nur die gelösten Moll. in Betracht. Man erhält einen gewissen Aufschluß über die Zus. der gelösten Moll. oder Ionen aus der Löslichkeit. Auch die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes gestattet einen Schluß über die Formel der gelösten Verb. aus der Löslichkeit der wl. Komponente in Ggw. eines Überschusses der anderen Komponente. Einen besseren Aufschluß erhält man aus der Messung der EMK von Konzentrationsketten einer neuen Art. Man mißt die EMK mit Elektroden aus dem im Komplex enthaltenen Metall in zwei Lsgg., die entweder gleiche Konz. an der komplexen Verb. und verschiedene Konzz. des lösenden Bestandteiles oder gleiche Konz. des letzteren und verschiedene Konzz. der komplexen Verb. besitzen. Aus beiden Messungen zusammen erhält man die Formel der gelösten Verbb. Nach diesen Methoden wurde ermittelt, daß das $AgCl$ und $AgNO_3$ in NH_3-Lsgg. Ionen $Ag(NH_3)_2$, daß das Cu_2O in NH_3-Lsgg. Ionen $Cu(NH_3)_2$ und daß das Cu_2Cl_2 in Lsgg. von Chloriden je nach der Konz. Ionen $CuCl_2$ und $CuCl_3$ bildet. *Dz.*

van 't Hoff. Über das Auskristallisieren komplexer Salzlösungen bei konstanter Temperatur unter besonderer Berücksichtigung der natürlichen Salzvorkommnisse[8]). — Vf. gibt eine Übersicht seiner größtenteils mit Meyerhoffer durchgeführten Arbeiten über die Gesetze des Auskristallisierens bei konstanter Temperatur und deren Anwendung auf die natürliche Salzlagerbildung. Das Gesetz, das auch in den verwickeltsten Fällen den Kristallisationsgang beherrscht, lautet: Die Zus. der Lsg. ändert sich derart, daß sie sich entfernt von derjenigen der Lsg., welche der Sättigung am ausgeschiedenen oder an den ausgeschiedenen Körpern allein entspricht. Die Zus. der Lsgg. ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

---

[1]) Compt. rend. **132**, 1414; vgl. das vorangehende Referat. — [2]) Compt. rend. **125**, 101, 801; JB. f. 1897, S. 959. — [3]) Compt. rend. **132**, 1563. — [4]) Daselbst, S. 1273. — [5]) Daselbst, S. 1414; vgl. vorstehendes Referat. — [6]) Compt. rend. **104**, 359, 431; **106**, 854; JB. f. 1887, S. 544, 578; f. 1888, S. 614. — [7]) Sonderabdruck aus der Festschrift zur Feier des 70. Geburtstages von Richard Dedekind, S. 153—182. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn. — [8]) Zeitschr. angew. Chem. **14**, 531—537 (1901).

Sättigung an NaCl und	Auf 1000 Moll. H_2O in Moll.				
	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$	Na_2SO_4
$MgCl_2 . 6H_2O$	$2^1/_2$	—	103	—	—
KCl	$44^1/_2$	$19^1/_2$	—	—	—
Na_2SO_4	51	—	—	—	$12^1/_2$
$MgCl_2 . 6H_2O$, Carnallit	1	$^1/_2$	$103^1/_2$	—	—
KCl, Carnallit	2	$5^1/_2$	$70^1/_2$	—	—
KCl, Glaserit	44	20	—	—	$4^1/_2$
Na_2SO_4, Glaserit	$44^1/_2$	$10^1/_2$	—	—	$14^1/_2$
Na_2SO_4, Astrakanit	46	—	—	$16^1/_2$	3
$MgSO_4 . 7H_2O$, Astrakanit	26	—	7	34	—
$MgSO_4 . 7H_2O$, $MgSO_4 . 6H_2O$	4	—	$67^1/_2$	12	—
$MgCl_2 . 6H_2O$, Magnesiumsulfat	1	—	102	5	—
KCl, Glaserit, Schönit	23	14	$21^1/_2$	14	—
KCl, Schönit, Leonit	14	11	37	$14^1/_2$	—
Na_2SO_4, Glaserit, Astrakanit	40	8	2	14	8
Glaserit, Astrakanit, Schönit	$27^1/_2$	$10^1/_2$	$16^1/_2$	$18^1/_2$	—
Astrakanit, Schönit, Leonit	22	$10^1/_2$	23	19	—
$MgSO_4 . 7H_2O$, Astrakanit, Leonit	$10^1/_2$	$7^1/_2$	42	19	—
Kainit, $MgSO_4 . 7H_2O$, Leonit	9	$7^1/_2$	45	$19^1/_2$	—
Kainit, ClK, Leonit	$9^1/_2$	$9^1/_2$	47	$14^1/_2$	—
Kainit, ClK, Carnallit	$2^1/_2$	6	68	5	—
Kainit, Carnallit, $MgSO_4$	$^1/_2$	1	$85^1/_2$	8	—
Kainit, $MgSO_4 . 7H_2O$, $MgSO_4 . 6H_2O$	$3^1/_2$	4	$65^1/_2$	13	—
Carnallit, $MgCl_2 . 6H_2O$, $MgSO_4$	0	$^1/_2$	100	5	—
$MgSO_4 . 7H_2O$, Gips, Glauberit	$14^1/_2$	—	37	20	—
Na_2SO_4, Glauberit, Syngenit	47	$5^1/_2$	—	—	14
KCl, Syngenit, Gips	46	$19^1/_2$	—	—	—
Gips, Glauberit, Syngenit	50	6	—	—	4

Dz.

J. H. van 't Hoff, W. Meyerhoffer u. Norman Smith. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staßfurter Salzlagers. XXIII. Das Auftreten von Kieserit bei 25°. Abschluß und Zusammenfassung der bei Sättigung von Chlornatrium bei 25° und Anwesenheit der Chloride und Sulfate von Magnesium und Kalium erhaltenen Resultate [1]). — Bei stufenweiser Entwässerung des Magnesiumsulfats bei ansteigender Temperatur entstehen die Hydrate $MgSO_4 . 5H_2O$ und $MgSO_4 . 4H_2O$ bei einer höheren Temperatur als Kieserit, $MgSO_4 . H_2O$. Diese beiden Hydrate sind also nur labil und scheiden bei Betrachtung der stabilen Entwässerungsprodd. aus, da sie nur entstehen können, wenn zufällig die Bildung von Kieserit verzögert wird. Die Existenz des Hydrats $4MgSO_4 . 5H_2O$ ist zweifelhaft, es kann mit Kieserit identisch sein. Der Übergang des Hydrats $MgSO_4 . 12H_2O$ in das Heptahydrat erfolgt bei + 1,8°, weiter in das Hexahydrat bei 48,2°, weiter in das Pentahydrat bei 77,5° und weiter in das Tetrahydrat bei wenig verschiedener Temperatur. Die Umwandlung dieser Salze in das Monohydrat, den Kieserit, erfolgt schon bei 67 bis 68°. — Bei 25° kann Kieserit neben höheren Hydraten in Lsg. nur in Ggw. anderer Stoffe existieren, welche den Dampfdruck des W. genügend erniedrigen. In Ggw. von HNO_3 geht die Bildung des

[1]) Berl. Akad. Ber. 1901, S. 1034—1044.

Kieserits der der höheren Hydrate voran. Vff. haben graphisch die Zus. der Lsgg. bestimmt, die bei 25° existieren und neben den verschiedenen festen $MgSO_4$-Hydraten andere Staßfurter Salze enthalten. Reichhaltiges Tabellenmateriel. *Tl.*

H. L. Wells. Betrachtungen über Halogendoppelsalze[1]). — Vf. gibt eine Zusammenstellung von Doppelsalzen der Alkali-, Ammonium- und Thalliumhaloide mit den Haloiden der Schwermetalle, geordnet nach der Wertigkeit der letzteren. Die Wertigkeit des negativen Haloids ist von keinem Einfluß auf die Typen der gebildeten Doppelverbb. Die Moll. der Alkalihaloide besitzen annähernd die gleiche Verbindungsfähigkeit als die negativen Haloidverbb. Es ist auffallend, daß die einfachen Typen der Doppelsalze vorwiegen. Mehr als 71 Proz. der Salze in der Zusammenstellung bilden Doppelverbb. im Verhältnis 2 : 1 und 1 : 1, über 25 Proz. bilden Verbb. im Verhältnis 4 : 1, 3 : 1, 3 : 2, 2 : 3 und 1 : 2. Nicht mehr als 5 Moll. eines Haloids können im äußersten Falle mit 1 Mol. eines anderen Haloids sich vereinigen, während die gewöhnliche Grenze 2, 3 oder 4 ist. Die Bildung der Haloiddoppelsalze erfolgt mit zunehmender Leichtigkeit von den Jodiden zu den Fluoriden. Einige scheinbare Regelmäßigkeiten werden näher erläutert. Die Doppelhaloide lassen sich nach ihrem Verhalten in Lsg. in folgende 3 Gruppen einteilen: 1. in Salze, welche komplexe Ionen bilden, 2. in solche, welche sich aus W. oder verd. Säuren umkristallisieren lassen, und 3. in Salze, welche zu ihrer Bildung die Ggw. eines Überschusses einer ihrer Komponenten erfordern. *Dz.*

E. Rieger. Über die Konstitution halbkomplexer Salze nach ihrer elektrolytischen Überführung[2]). — Zweck der Arbeit war, die Komplexbildung in einigen „Doppelsalzen" auf Grund der Überführungsverhältnisse zu untersuchen. Der zur *Bestimmung der Überführungszahlen* konstruierte App. wird näher beschrieben. Es wurden Analysen der Anodenlsg. vorgenommen und immer der Gehalt der Lsg. an dem Metall, welches das Komplexsalz im Neutralteil enthielt, bestimmt. *Kaliumkupfersulfat*, $K_2SO_4 . CuSO_4 + 6H_2O$. In der wäss. Lsg. scheint dieses Salz vollständig in seine Komponenten K_2SO_4 und $CuSO_4$ zerfallen zu sein. Die scheinbare Überführungszahl ergab sich zu 0,071, die spez. Leitfähigkeit zu $515 . 10^{-4}$, berechnet $620 . 10^{-4}$. Bei einer verdünnteren Lsg. war die scheinbare Überführungszahl 0,074, die Überführungszahl für Cu wäre dann 0,27. — *Kaliumsilberjodid.* Die Versuche ließen keine exakte Berechnung der Überführungszahl zu; es wurde aber immer eine Zunahme des Metallgehalts beobachtet. Die spez. Leitfähigkeit betrug $1927 . 10^{-4}$, berechnet $1959 . 10^{-4}$. — *Kaliumquecksilberjodid.* Bei allen Versuchen zeigte sich ein beträchtlicher Zuwachs an Hg an der Anode. Die spez. Leitfähigkeit war $710 . 10^{-4}$, berechnet für reines KJ $815 . 10^{-4}$. — *Kaliumquecksilbercyanid.* Bei der Elektrolyse mit Pt- wie Hg-Elektroden trat an der Anode starke Paracyanbildung auf, weshalb eine Anode aus Ag-Draht angewendet wurde. Die Überführungszahl für das Anion $Hg(CN)_4$ ist 0,34, die Leitfähigkeit $1226 . 10^{-4}$, berechnet für KCN derselben Konz. $1590 . 10^{-4}$. — *Kaliumzinkcyanid.*

[1]) Amer. Chem. J. 26, 389—408. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 863—868, 871—876.

Die Leitfähigkeit ist $1125 . 10^{-4}$, berechnet für das reine Doppelsalz $K_2Zn(CN)_4$ derselben Konz. $537 . 10^{-4}$. — *Kaliumcadmiumcyanid.* Die Überführungszahl für das Anion $Cd(CN)_4$ beträgt 0,29, die Leitfähigkeit des Doppelsalzes $1183 . 10^{-4}$. — Beim *Kaliumferrooxalat* zeigte sich bei der Elektrolyse eine geringe Zunahme an Fe bei der Anode, beim *Kaliumferrioxalat* wurde die Überführungszahl für das Anion zu 0,43 bestimmt, die Leitfähigkeit zu $379 . 10^{-4}$, berechnet für Kaliumoxalat derselben Konz. zu $480 . 10^{-4}$. *Dz.*

Arthur Rosenheim u. Kurt Oppenheim. Über Alkalidoppelnitrite des Quecksilbers und Zinks[1]). — *Quecksilberkaliumdoppelnitrite.* Die Verb. $K_3Hg(NO_2)_5H_2O$ wurde erhalten durch Behandlung von trockenem $Hg(NO_3)_2$ mit einer sehr konz. KNO_2-Lsg. Große, gelbe, rhombische Kristalle ($a:b:c = 0,8594:1:0,7581$), nicht wahrnehmbare Spaltbarkeit, ziemlich schwache Drehung, in W. ohne Zers. l. Aus den Mutterlaugen wurde die Verb. $KHg(NO_2)_3$ erhalten, die durch Kristallform, hellere Färbung und Zersetzlichkeit in wäss. Lsg. sich von dem ersten Salz unterscheidet. — Durch Einw. von $NaNO_2$-Lsgg. auf $HgNO_2$ wurde das *Natriumdoppelsalz*, $Na_2Hg(NO_2)_4$, erhalten. — Zur Darst. des *Zinkkaliumdoppelnitrits*, $K_3Zn(NO_2)_5 3H_2O$, wurde in ein mit W. angerührtes Gemisch von $Zn(OH)_2$ und KNO_2 salpetrige Säure eingeleitet. Schwach gelblich gefärbte, durchsichtige Kristalle, außerordentlich hygroskopisch, zers. sich in wäss. Lsg. unter Abscheidung eines weißen Pulvers. *Dz.*

Arthur Rosenheim u. Robert Cohn. Über einige Metalldoppelrhodanide und über die Eisenrhodanreaktion[2]). — *Quecksilbermonorhodanatosalze.* Das schon von Murtry beschriebene *Chlorid* von der Formel $Hg<^{SCN}_{Cl}$ bildet weiße, glänzende Nadeln, unl. in kaltem W., l. in w. W. und in A. Ähnliche Eigenschaften besitzt das dargestellte *Bromid*; ein *Jodid* konnte nicht erhalten werden. — *Quecksilbertrirhodanide.* Neu dargestellt wurde das *Ammoniumsalz*, $NH_4Hg(SCN)_3$, kleine weiße Nadeln. *Baryumsalz*, $Ba[Hg(SCN)_3]_2 . 2H_2O$, weiße, mikroskopische, fettglänzende Kriställchen von sechseckiger Form. — *Quecksilbertetrarhodanide. Kaliumsalz*, $K_2Hg(SCN)_4$, kleine Nadeln, ll. in kaltem W., etwas weniger l. in kaltem A. Das *Natriumsalz*, $Na_2Hg(SCN)_4$, ist sehr hygroskopisch, das *Baryumsalz*, $BaHg(SCN)_4$, bildet weiße, etwas hygroskopische Nädelchen, ll. in W. und A., das *Kupfersalz*, $CuHg(SCN)_4$, mikroskopisch kleine, intensiv grün gefärbte Täfelchen von rhomboëdrischer Form, fast unl. in kaltem W. und A., wl. in sd. W. Die Quecksilbertri- und -tetrarhodanide sind Salze komplexer Anionen. — *Kobaltdoppelrhodanide.* Das *Kobaltrhodanid*, $Co(SCN)_2 . 3H_2O$, bildet violette, im durchscheinenden Licht rötliche Kristalle, l. in W. zuerst mit blauer, beim Verdünnen mit rosa Farbe, in A. mit tiefblauer Farbe. Die *Alkalikobalttetrarhodanide* bilden tiefblaue, seidenglänzende, centimeterlange Nadeln, l. in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, in Aceton und wasserhaltigem Ä. mit tiefblauer Farbe. *Baryumkobalttetrarhodanid*,

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **28**, 171—174; Inaug.-Diss. (Oppenheim), Berlin 1900. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **27**, 280—303; vgl. die vorläufige Mitteilung Ber. **33**, 111; JB. f. 1900, S. 308.

$BaCo(SCN)_4 . 8H_2O$, indigoblaue Nadeln. *Silberkobalttetrarhodanid*, $Ag_2Co(SCN)_4$, kleine dunkelblaue Kristallnadeln. — *Nickeldoppelrhodanide*. Die Alkaliverbb. sind hell- oder blaugrün, ll. in W. und w. A.; sie sind als Doppelsalze anzusprechen. — *Chromdoppelrhodanide*. Doppelverbb. anderer Zus. als $R'_3Cr(SCN)_6 + xH_2O$ konnten nicht dargestellt werden. — *Eisendoppelrhodanide*. Die von Krüss und Mohrat[1]) als *Dodekarhodanide* gekennzeichneten Ferridoppelrhodanide sind *Ferrihexarhodanide* der Zus. $R_3Fe(SCN)_6$. Sie sind Salze eines in alkoh. Lsg. beständigen violetten Kations $Fe(SCN)_6'''$, welches in wäss. Lsg. in rotes $Fe(SCN)_3$ und Rhodan gespalten wird. Die von Krüss und Mohrat als *Ferrihexarhodanide* bezeichneten Verbb. sind *Ferrohexarhodanide* der Zus. $R_4Fe(SCN)_6$. Das Natriumdodekarhodanid von Krüss u. Mohrat besitzt nach den Vffn. die Zus. $Na_3Fe(SCN)_6 . 12H_2O$, das K-Salz, $K_3Fe(SCN)_6 + 4H_2O$, das NH_4-Salz, $(NH_4)_3Fe(SCN)_6 . 4H_2O$. Das Natriumferrihexarhodanid erwies sich als *Ferrohexarhodanid*, $Na_4Fe(SCN)_6 . 12H_2O$. Die K- und NH_4-Salze (mit $4H_2O$) bilden hellrot gefärbte Salze. Die Ferrohexarhodanide entsprechen in ihrer Zus. dem gelben, die Ferriverbb. dem roten Blutlaugensalz. — Für die Ausführung der *Eisenrhodanrk.* muß die Lsg. schwach sauer sein, da $Fe(SCN)_3$ in neutraler Lsg. hydrolytisch gespalten und dabei entfärbt wird. *Dz.*

P. Pfeiffer. Die Wernersche Theorie der Konstitution der Metallammoniake[2]). — Eine kurze Darlegung der Konstitution der Metallammoniake nach der Wernerschen Theorie mit besonderer Erläuterung derselben an einigen typischen Beispielen. *Dz.*

H. M. Dawson u. J. McCrae. Metallammoniakverbindungen in wässeriger Lösung. 2. Teil. Absorptionsvermögen verdünnter Lösungen der Alkalimetallsalze[3]). — Die Verteilung von *Ammoniak* zwischen W. und Chlf. bei 20° wird bei Zusatz von *Alkalisalzen* in der Weise beeinflußt, daß bei einer NH_3-Konz. von weniger als 0,5 n in der wäss. Phase die Änderung des *Verteilungskoëffizienten* der Salzkonz. proportional ist. Es ist also $\frac{k - k'}{n}$ konstant, wobei k der Verteilungskoëffizient mit reinem W. (26,28), k' der beobachtete Verteilungskoëffizient mit $n$fach normaler Salzlsg. ist. Diese Konstante wird von den Vffn. als äquivalente Veränderung des Verteilungskoëffizienten bezeichnet. Nach den Versuchsresultaten zeigen Lithiumsalze die größte Tendenz zur Bildung von Ammoniakadditionsprodd., eine geringere Ammoniumsalze, noch geringere K- und Na-Salze. Bei einer größeren NH_3-Konz. als 0,5 n treten Unregelmäßigkeiten auf. Auch Nichtelektrolyte (Harnstoff, Rohrzucker) beeinflussen den Verteilungskoëffizienten beträchtlich. *Dz.*

H. M. Dawson u. J. McCrae. Metallammoniakverbindungen in wässeriger Lösung. 3. Teil. Salze der alkalischen Erdmetalle[4]). — Es wurde die Verteilung von *Ammoniak* zwischen Lsgg. von Salzen der *alkalischen Erdmetalle* und Chlf. bei 20° bestimmt. Komplexe Ammoniakverbb. werden in geringem Maße durch Calciumionen gebildet. Stron-

---

[1]) Ann. Chem. **260**, 202; JB. f. 1890, S. 2476. — [2]) Naturw. Rundsch. **16**, 366—368, 379—380. — [3]) Chem. Soc. J. **79**, 493—511. — [4]) Daselbst, S. 1069—1072.

tiumionen sind von geringerer Wirkung, den geringsten Einfluß haben Baryumionen. Die erhaltenen Resultate werden mit jenen von Konowaloff[1]) und Gaus[2]) in Vergleich gezogen. *Dz.*

H. M. Dawson u. J. Mc Crae. Metallammoniakverbindungen in wässeriger Lösung. IV. Teil. Der Einfluß der Temperatur auf die Dissoziation des Cupriammoniumsulfats[3]). — Vff. bestimmten den *Verteilungskoëffizienten* von *Ammoniak* zwischen W. und Chlf. und zwischen 0,1 bzw. 0,05 wäss. n-Kupfersulfatlsg. und Chlf. bei 10 und 30°. Es wurde festgestellt, daß *Kupfersulfat* bei niedriger Temperatur mehr NH_3 bindet als bei höherer. Der Verteilungskoëffizient zwischen W. und Chlf. ist bei konstanter Ammoniakkonz. keine lineare Funktion der Temperatur. *Dz.*

H. M. Dawson u. J. Mc Crae. Die Elektroaffinität der Metalle[4]). — Die von den Vffn. früher[5]) erhaltenen Zahlen über die Bindung von NH_3 bei der Lsg. von $CuSO_4$, $CuCl_2$, $ZnSO_4$, CdJ_2 und $NiSO_4$ in überschüssigem NH_3 werden benutzt, um die von Abegg u. Bodländer[6]) aufgestellte Theorie komplexer Verbb. auf Grund der Elektroaffinität zu prüfen. *Dz.*

A. Werner u. Ch. Herty. Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen. IV. Abhandlung[7]). — Einleitend wenden sich die Vff. gegen die von Petersen[8]) geübte Kritik früherer Arbeiten Werners. Die Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeiten von *Diäthylendiamindiamminkobaltnitrat* u. *-chlorid*, *Hexamminkobaltnitrat* u. *-chlorid*, *Triäthylendiaminkobaltnitrat* und *-chlorid*, *Hexamminkobaltnitrat* und *-chlorid*, *Chlorodiäthylendiaminamminkobaltinitrat* u. *-chlorid* u. *Chloropentamminkobaltnitrat* und *-chlorid* ergeben, daß allgemein durch den Eintritt von Äthylendiamin in das komplexe Kobaltammoniakradikal die mol. Leitfähigkeit abnimmt. Bei verschiedenen anderen äthylendiaminhaltigen Verbb. und den entsprechenden Ammoniakkörpern konnte die Leitfähigkeitsbestimmung nicht durchgeführt werden, da viele Salze durch Berührung mit Platinelektroden zers. werden. Bessere Resultate wurden mit von Pt-Mohr befreiten Elektroden aus blankem Platinblech erzielt. Ferner wurden Messungen an Verbb. durchgeführt, die in wäss. Lsg. durch Aufnahme von W. in Aquoverbb. übergehen. So wurde untersucht das grüne und violette *1,6*- und *1,2-Dichlordiäthylendiaminkobaltchlorid* und die entsprechenden *Nitrate*. Es ergab sich ziemliche Beständigkeit bei 0° und schnelle Zunahme der Leitfähigkeit bei 25°. Das *Dichloroaquotriamminkobaltchlorid* erwies sich als zweiioniges Salz. Durch möglichst schnelle Messung der Leitfähigkeit wurde bei den folgenden Salzen der Nachweis erbracht, daß dieselben ursprünglich nicht dissoziierbar sind und erst durch Aufnahme von Wassermoll. sich allmählich so verändern, daß sie leiten. Diese Salze sind: *Cis*- und *Transdichlorodiamminplatin*, *Cisdichloropropylendiaminplatin*, *Cisdichloroäthylendiaminplatin*, *Tetrachlorcis*- und *-transdiamminplatin*. *Dz.*

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 985; JB. f. 1899, S. 297. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **25**, 236; JB. f. 1900, S. 229. — [3]) Chem. Soc. J. **79**, 1072—1076. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. **26**, 94—103. — [5]) Chem. Soc. J. **77**, 1239; JB. f. 1900, S. 353. — [6]) Zeitschr. anorg. Chem. **20**, 453; JB. f. 1899, S. 293. — [7]) Zeitschr. physik. Chem. **38**, 331—352. — [8]) Daselbst **22**, 410; JB. f. 1897, S. 861.

Emil Petersen. Über die Anzahl der Ionen in Metallammoniakverbindungen[1]). — Vf. wendet sich gegen einige Angaben von Werner und Herty (vorstehendes Referat) und hält die von ihm früher gemachten Einwände[2]) aufrecht. *Dz.*

Robert Cohn. Eine neue Methode zur maß- und gewichtsanalytischen Bestimmung von Quecksilber, Kupfer und Zink[3]). — *I. Maßanalytische Bestimmung des Quecksilbers.* Versetzt man die verd. wäss. Lsg. eines Hg-Salzes mit Eisenalaun und fügt nach schwachem Ansäuern mit HNO_3 geringe Mengen von Rhodanalkali zu, so erhält man nicht die rote Farbe des Eisenrhodanids; man erhält diese erst, wenn keine Hg-Ionen mehr in Lsg. sind. Bei der Ausführung der Titration setzt man einen gemessenen Überschuß von $^1/_{10}$n-$NH_4.SCN$ zu und titriert nach Zusatz von Eisenalaun und HNO_3 mit $^1/_{10}$n-$AgNO_3$ zurück. — *II. Maßanalytische Bestimmung des Kupfers und Zinks.* Eine Lsg. von etwa 27 g $HgCl_2$ und 32 g $NH_4.SCN$ in 1 Liter W. wird mit $^1/_{10}$n-$AgNO_3$ eingestellt. Die Cu- bzw. Zn-Salzlsg. wird mit einem gemessenen Überschuß dieser Hg-Lsg. versetzt, durchgeschüttelt, durch ein trockenes Filter filtriert und das Filtrat nach Volhard mit $^1/_{10}$n-$AgNO_3$ titriert. — *III. Gewichtsanalytische Bestimmung der drei Metalle.* Die wäss. angesäuerte Lsg. des Cu- bzw. Zn-Salzes wird mit einem Überschuß der Hg-Lsg. versetzt, der Niederschlag nach 2 Stunden filtriert und mit kaltem W. gewaschen. Die Wägungsform ist CuO oder Cu_2S bzw. ZnO. Zur Bestimmung von Hg fällt man mit einer wäss. Lsg. von $ZnSO_4$ und Alkalirhodanid (1 : 4) und berechnet das Hg aus dem gefundenen ZnO. *Dz.*

C. Zengelis. Zur volumetrischen Bestimmung des Eisens und des Zinns mittels Zinnchlorür[4]). — Man verwendet folgende Lsgg.: Eine Zinnchlorürlsg., erhalten durch Lsg. von 11 bis 12 g granuliertem Sn oder Sn-Folie in 250 ccm HCl (1,12) und Verdünnung zu 1 Liter; eine $FeCl_3$-Lsg., erhalten durch Lsg. von 10,04 g Eisendraht in HCl, Oxydation durch $KClO_3$ und Verdünnung zu 1 Liter; eine Na-Molybdatlsg., erhalten durch Lsg. von 1 g MoO_3 in verd. NaOH, Hinzufügung von HCl bis zum kleinen Überschuß und Verdünnung zu 200 ccm. Zur *Bestimmung des Eisens* werden 20 ccm der sd. Eisenlsg. mit $SnCl_2$-Lsg. versetzt, bis die Farbe der Lsg. sehr schwach ist. Die Rk. ist beendet, wenn bei Zusatz von 1 bis 2 Tropfen der sd. Lsg. zu 1 Tropfen Mo-Lsg. eine hellblaue Farbe auftritt. Zur *Bestimmung von Zinn* löst man 0,8 bis 1 g desselben in 20 ccm HCl (1,19) im CO_2-Strom unter Zusatz von Pt-Blech, setzt 80 bis 100 ccm der $FeCl_3$-Lsg. zu und bestimmt den Überschuß unter Anwendung der Molybdänsäurelsg. als Indicator. *Dz.*

J. Lemberg. Zur mikrochemischen Untersuchung einiger Mineralien[5]). — Vf. bespricht die *mikrochemische Untersuchung* folgender *Mineralien* und Mineralbestandteile: Kupferglanz, Buntkupfererz, Silberglanz, Fahlerze, Chlorsilber, Jodsilber, Dioptas, Gips, Anhydrit, Kupferkies, Spateisenstein, Magnetkies, Kupferglimmer, Kupferschaum, Lirokonit, Bleisulfat, Cölestin, Schwerspat, Kryolith, Brochantit, Alaun, Haarsalz, Al-haltige und H_2SO_4-haltige Mineralien. *Dz.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **39**, 249—252. — [2]) Daselbst **22**, 410; JB. f. 1897, S. 861. — [3]) Ber. **24**, 3502—3508. — [4]) Daselbst, S. 2046—2050. — [5]) Zeitschr. deutsch. geol. Ges. **52**, 488—496; Ref. Chem. Centr. **72**, I, 278—279.

Alkalimetalle. Allgemeines.

George François Jaubert in Paris. Verfahren der Herstellung von Kalium-Natriumlegierungen im Vakuum. [D. R.-P. Nr. 122544][1]). — *K* und *NaOH*, oder umgekehrt *Na* und *KOH* werden zusammen auf 200 bis 300° erhitzt. Der Bodensatz, der je nach dem Mischungsverhältnis 0 bis 80 Proz. K enthält, wird abgegossen und unter Petroleum aufbewahrt. *Gthr.*

N. S. Kurnakow und N. A. Puschin. Über die Schmelztemperaturen der Legierungen von Natrium und Kalium[2]). — Daß Na und K Legierungen geben können, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind und dem Hg ähnlich aussehen, ist schon längst bekannt. Vff. untersuchten sie näher. Sie weisen dabei darauf hin, daß das Gemisch von Benzin und Vaselinöl, das zum Schutz der Legierungen vor der Oxydation dient, so gewählt werden muß, daß seine D. nicht weniger als 0,81 ist, weil sonst das flüssige K nicht untertaucht, und daß ihre Siedetemperatur nicht unter 97,5°, dem Smp. des Na, ist. Sie gelangen zum Schluß, daß in diesen Legierungen eine Verb. Na_3K_2 oder Na_2K vorliegen muß. Das widerspricht den Angaben von Johannis[3]), welcher auf Grund seiner thermochemischen Bestimmungen zur Formel NaK_2 gelangt. *Lw.*

Hans Lehmann. Die ultraroten Strahlen der Alkalien[4]). — Die Fixierung geschah mit hochempfindlichen AgBr-Gelatineplatten, welche durch Farbstoffe „optisch sensibilisiert" wurden. Die Angaben der beobachteten Linien beziehen sich auf K, Rb, Cs, Ca, Ba, Mg, Fe in einem Bereich von rund 760 bis 900 $\mu\mu$. Die von Kayser und Runge gefundene theoretische Gesetzmäßigkeit hat sich experimentell bestätigt; eine vollständigere Prüfung ist in Aussicht genommen. *Tl.*

Henri Albert Cohn in Paris und Edmund Geisenberger in Chêne-Bourg, Schweiz. Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Ätzalkali und Chlor aus Chloralkalilösungen. [D. R.-P. Nr. 121932][5]). — Die Elektrolyse erfolgt unter derartig starker Abkühlung der *Alkalichloridlsg.*, die mit einer leichten, indifferenten Substanz wie Naphta bedeckt sein kann, daß das *Ätzalkali* sofort in fester Form ausgeschieden wird. Letzteres wird, um eine Vermischung mit der Alkalichloridlsg. und dem Cl zu vermeiden, von der Lsg. getrennt. Der zur Ausführung des Verfahrens dienende App. wird beschrieben. *Gthr.*

Charles Ernest Acker in Niagara Falls, Niagara Cty., New-York, V. St. A. Verfahren und Einrichtung zur Gewinnung von Ätzalkali durch feuerflüssige Elektrolyse. [D. R.-P. Nr. 117358][6]). — Das *Ätzalkali* wird durch Behandlung von durch feuerflüssige Elektrolyse hergestellten Legierungen aus *Alkalimetallen* und *Schwermetallen* (Pb) mit Dampf hergestellt. Eine Ausführungsform des Verfahrens wird näher beschrieben. In den Zusatzpatenten [D. R.-P. Nr. 118049[7]) und

[1]) Patentbl. 22, 1179. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 33, 588—592; Zeitschr. anorg. Chem. 30, 109—112. — [3]) Ann. chim. phys. [6] 12, 383; JB. f. 1887, S. 235. — [4]) Arch. wiss. Phot. 2, 216—222; Ref. Chem. Centr. 72, I, 81. — [5]) Patentbl. 22, 1061. — [6]) Daselbst, S. 376. — [7]) Daselbst, S. 412.

119361 [1])] werden weitere technische Einzelheiten und zweckmäßige Ausführungsformen des Verfahrens mitgeteilt. *Gthr.*

Justin Wunder in Nürnberg. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von in Alkalihydroxyd leicht überführbaren Alkaliverbindungen bzw. von Alkalisilikat neben Chlor oder Chlorschwefelverbindungen usw. [D. R.-P. Nr. 120687] [2]). — Mischungen der *Alkalimetallchloride* mit den Oxyden des Fe, Mn, Co, Ni ohne oder mit Zusatz von Sulfaten oder Mischungen der Alkalimetallchloride mit SiO_2 und einem Sulfat werden bei der Schmelztemperatur der Chloride einem elektrischen Strome ausgesetzt, dessen Stärke zur Zers. der Chloride in Metall und Cl unzureichend ist. *Gthr.*

W. E. Ridenour. Bestimmung von Alkalihydrat in Gegenwart von Alkalicarbonat [3]). — R. T. Thomson titriert die wäss. Lsg. einer abgewogenen Probe mit n-HCl und Phenolphtaleïn als Indicator und erhält so die ganze Menge des Hydrats und die Hälfte des Carbonats; nach Zusatz von Methylorange titriert er fertig und findet so die letzte Hälfte des Carbonats. Durch vergleichende Versuche mit Lsgg. von reinem Na_2CO_3 und NaOH, sowie mit Gemischen derselben hat der Vf. festgestellt, daß durch Phenolphtaleïn zwar nicht die Hälfte des vorhandenen Carbonats gefunden wird; aber man beobachtet zwischen den Resultaten ein bestimmtes Verhältnis, wenn man Na_2CO_3 mit Methylorange allein oder mit Phenolphtaleïn und Methylorange titriert, so daß sich der Gehalt an Carbonat folgendermaßen berechnen läßt. Man erhält die Zahl der ccm n-Säure, welche dem in dem Gemisch vorhandenen Carbonat entspricht, wenn man die Zahl der durch Titration mit Phenolphtaleïn und Methylorange gefundenen ccm n-Säure mit 2 multipliziert und das Prod. durch den Faktor 104.5726 dividiert. *Tl.*

O. Schmatolla. Ein einfaches Verfahren zur Mengenbestimmung von Alkali [4]). — Zur Bestimmung von Alkali neben Carbonaten usw. vermischt Vf. eine abgewogene Menge in einem verschließbaren Maßcylinder mit absolutem A., fügt reines, trockenes Glaubersalz hinzu, füllt mit A. auf, schüttelt kräftig um, wobei alle Verunreinigungen zu Boden fallen, und titriert eine nach dem Klären rasch abgesaugte Menge mit HCl und Phenolphtaleïn. *Tr.*

Richard Löwenherz. Über die Zersetzung der organischen Halogenverbindungen in äthylalkoholischer Lösung durch Auflösen von Natrium [5]). — Zu einer alkoh. Lsg. einer organischen Halogenverb. (Jodbenzol u. a.) werden gewogene Mengen Na zugesetzt und von Zeit zu Zeit bestimmt, wieviel Na sich gelöst und wieviel Halogen sich abgespalten hat. Das Verhältnis der beiden Werte nennt Vf. den „Nutzeffekt" der Rk. und findet es in einem gewissen Konzentrationsbereich konstant. Das bedeutet, daß die Zers. der Halogenverb. proportional der zugesetzten Menge Na und proportional der jeweiligen Konz. der Halogenverb. ist. Bei wasserhaltigem A. nimmt die Zers. mit zunehmendem Wassergehalt stark ab. Li zers. bedeutend weniger, K etwa ebenso

[1]) Patentbl. 22, 631. — [2]) Daselbst, S. 808. — [3]) J. Frankl. Inst. 152, 119—121. — [4]) Apoth.-Zeitg. 16, 177—178. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 36, 469—498.

stark als Na. Die Löslichkeit des Na zu Alkoholat beträgt bei 25° für absoluten Äthylalkohol 3,43, für Amylalkohol 2,17 g-Atome Na. *A.*

R. Rienecker und W. Schmeisser in Fluor bei Siptenfelde, Harz. Verfahren zur Darstellung von Fluoralkali- bzw. Kieselfluoralkalisalzen. [D. R.-P. Nr. 116848][1]. — *Fluoralkali- bzw. Kieselfluoralkalisalze* erhält man, wenn man ein saures Alkalisulfat mit Flußspat bzw. mit diesem im Gemisch mit Kieselsäure verschmilzt und die entstehende Flußsäure bzw. Kieselflußsäure auf die durch Auslaugen der Schmelze erhaltene Alkalisulfatlsg. einwirken läßt. *Gthr.*

Société anonyme suisse de l'industrie électrochimique „Volta" in Genf, Schweiz. Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse von Alkalichloridlösungen. [D. R.-P. Nr. 116411][2]. — Das Verfahren beruht darauf, daß man 1 Tl. des erzeugten Cl außerhalb des elektrolytischen App. mit 1 Tl. des erzeugten H in regelbarer Weise verbindet, um die gerade notwendige Menge HCl zur Zerstörung der in den Anodenkammern auftretenden O-Verbb. des Cl zu erhalten, und diese HCl fortlaufend in die Kammer einführt. *Gthr.*

Gustav Adolph. Untersuchungen über Alkalichloridelektrolyse mit dem Glockenverfahren[3]. — In neuerer Zeit kommt zur Gewinnung von Cl und Alkali das Glockenverfahren in Betracht, bei welchem Anode innerhalb und Kathode außerhalb einer unten offenen Glocke angebracht sind. Diese taucht in ein Gefäß mit KCl-Lsg. Das entstehende Cl wird aus der Glocke abgeleitet, die entstehende Kalilauge ist leichter als die KCl-Lsg. und schwimmt auf ihr. Auf diese Weise wird eine gegenseitige Einw. dieser beiden Stoffe möglichst verhindert. Der Vf. hat dieses Verfahren im Laboratorium geprüft unter Verwendung von Pt- und Kohlenanoden, von weiten und schmalen Glocken und unter Änderung von Temperatur und Stromstärke. Die wesentlichen Ergebnisse dieser Untersuchungen sind, daß man nach dem Glockenverfahren Alkalihydratlsgg. in viel höherer Konz. als mit der gleichen Energieausbeute nach dem Diaphragmenverfahren darstellen kann, während die Reinheit des Cl in beiden Fällen die gleiche ist. *Tl.*

F. Foerster. Über den Einfluß von Anodenkohlen auf die Vorgänge bei der Alkalichloridelektrolyse[4]. — Als Material für Anodenkohlen kommen Koks und namentlich Retortenkohlen in Betracht. Der chemische Angriff derselben bei der Alkalichloridelektrolyse wird fast allein durch den entstehenden O bewirkt, während das entwickelte Cl nur auf vorhandene Kohlenwasserstoffe einwirken kann, und so schlechte Anodenkohlenprodd. kommen in der Praxis kaum vor. L. Prösser hat im Dresdener elektrochemischen Laboratorium eingehende Versuche über diesen Gegenstand angestellt, die folgende Ergebnisse gezeitigt haben. Der chemische Angriff ist ein Oxydationsprozeß, der bei Anoden aus künstlichem Graphit am geringsten war. Daneben wurde stets ein starker mechanischer Zerfall durch Abfall unveränderter Kohleteilchen beobachtet; dieser rührt nicht unmittelbar von der sprengenden Wirkung der entstehenden Gase her, da eine als Kathode benutzte, also H entwickelnde Kohle nicht zerstört wird. Der chemische Angriff bleibt hier

[1] Patentbl. 22, 226. — [2] Daselbst, S. 124. — [3] Zeitschr. Elektrochem. 7, 581—589. — [4] Zeitschr. angew. Chem. 14, 647—652 (1901).

also das Primäre. Neben CO_2, dem wesentlichsten Oxydationsprod., entstehen stets erhebliche Mengen humusartige und harzige Stoffe von wenig bekannter Natur, welche nach der Kathode wandern und sie mit einem schwarzen Überzuge überziehen. — Abgesehen von der geringen Oxydierbarkeit der Graphite, ergibt sich als Ursache für das verschiedene Verhalten der Kohlen ihre wechselnde Porosität, und zwar ist hier nicht allein das gesamte Porenvolumen maßgebend, sondern auch deren Form. Die allgemein verbreitete Ansicht, daß niedrige Stromdichte an Kohlenanoden für deren Bestand bei der Alkalichloridelektrolyse wichtig sei, ist durch Versuche nicht bestätigt worden; in Übereinstimmung mit der Theorie ergab sich, daß gerade das Gegenteil zutrifft. Der Vf. bespricht noch die Versuche Adolphs[1]) zur experimentellen Aufklärung des Glockenverfahrens (vgl. vorstehendes Referat). *Tl.*

L. Sproesser. Über Alkalichloridelektrolyse an Kohlenanoden[2]). — Es wurden verschiedene Kohlensorten auf ihre Verwendbarkeit als Anodenmaterial bei der Elektrolyse von Alkalichloridlsgg. untersucht, so Retortenkohlen oder Naturkohlen, wie der Vf. sie nennt, und Kunstkohlen. Nach besonderen Methoden wurden dieselben zunächst durch Bestimmung des Aschegehalts, der Porosität, der Verbrennungswärme und durch mikroskopische Aufnahmen charakterisiert. Die umfangreichen Versuche über ihr Verhalten bei der Elektrolyse ergaben folgendes Ergebnis: Der Angriff der Kohlen beruht im wesentlichen auf einer Oxydation. Nur ausnahmsweise findet bei einzelnen Kohlen eine teilweise Chlorierung statt, der aber für die Zerstörung der Kohle keine größere Bedeutung zukommt. Das Hauptprod. bei der Oxydation der Kohle ist CO_2. — Neben dem Verlust durch verbrannte Kohle tritt noch ein solcher durch unverändert abfallende Kohle auf, der bei einzelnen Sorten einen erheblichen Umfang erreicht und den chemischen Verlust übertreffen kann. — Zwischen dem Verhalten der Kohlen bei der Elektrolyse mit und ohne Diaphragma besteht im allgemeinen, wie zu erwarten war, eine relative Übereinstimmung. Höhere Temperatur befördert den Angriff der Kohlen. Der chemische Angriff in H_2SO_4 ist sehr intensiv und liegt meist über 90 Proz.; in Natronlauge ist er lange nicht so stark wie in H_2SO_4, doch zeigen hierbei die verschiedenen Kohlensorten wesentliche Unterschiede. Das Oxydationsvermögen des elektrolytischen O gegen Kohlen hängt ab 1. von der natürlichen Widerstandsfähigkeit derselben gegen O, 2. von der mit der Temperatur steigenden Reaktionsgeschwindigkeit des O auf die Kohlen, 3. von dem Potential des O. — Zwischen der Angreifbarkeit der Kohlen bei der elektrolytischen Oxydation in H_2SO_4 und Natronlauge und ihrer Angreifbarkeit in Alkalichloridlsgg. herrscht keine direkte Beziehung. — Für die Prüfung von Anodenkohlen ergibt sich, daß dieselbe eben in Alkalichloridlsgg. zu erfolgen hat, wenn die Kohlen für diesen Zweck Verwendung finden sollen. Man elektrolysiert am besten ohne Diaphragma und erkennt an der Ausbeute an aktivem O, inwieweit sich die Kohle in ihrem Verhalten dem Pt nähert; je mehr dies der Fall ist, um so brauchbarer ist die Kohle. *Tl.*

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 581; vgl. vorstehendes Referat. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 971—977, 987—994, 1012—1017, 1027—1035, 1071—1076, 1083—1093.

C. W. Volney. Über die Zersetzung der Chloride der Alkalimetalle [1]). — Die Einw. von H_2SO_4 auf Alkalichloride wird gewöhnlich ausgedrückt durch die Gleichung $RCl + H_2SO_4 = RHSO_4 + HCl$. Läßt man nach dieser Gleichung berechnete Mengen konz. H_2SO_4 und NaCl aufeinander einwirken, so wird bei gewöhnlicher Temperatur nur die Hälfte der HCl frei gemacht, und um die Zers. zu vollenden, ist die Anwendung von Hitze erforderlich. Um den Prozeß aufzuklären, hat Vf. in den einzelnen Phasen jedesmal die entwickelte HCl und den im Kolben verbliebenen Rückstand bestimmt und gefunden, daß bei 18° die Einw. unter Bildung eines Polysulfats der Formel $NaH_3(SO_4)_2$ nach folgender Gleichung verläuft: $2 NaCl + 2 H_2SO_4 = NaH_3(SO_4)_2 + HCl + NaCl$. Damit hört zunächst die Gasentw. auf, um erst beim Erhitzen wieder zu beginnen, und zwar durch weitere Einw. des Polysulfats auf NaCl nach: $NaH_3(SO_4)_2 + NaCl = 2 NaHSO_4 + HCl$. Am Ende der Rk. zeigte die Masse im Kolben eine Temperatur von etwa 120°. Versuche über die Einw. von H_2SO_4 auf KCl und NH_4Cl sind im Gange. *Tl.*

Herbert E. Davies. Die Zersetzung der Chloride durch Erhitzen mit organischer Substanz [2]). — Es ist oft von Wichtigkeit, festzustellen, ob Schiffsladungen bei Havarien durch Seewasser oder nur durch gewöhnliches W. beschädigt worden sind. Man hat dies zu bestimmen versucht durch Veraschen einer Substanzprobe und Bestimmung des etwa vorhandenen Cl. Daß nun durch Glühen von NaCl mit organischer Substanz Verluste an Cl eintreten, ist allgemein bekannt; der Vf. hat festgestellt, wie groß diese sind: 6,48 g Zucker wurden in 25 ccm W. gelöst, mit NaCl versetzt, in einer Platinschale eingedampft, bei möglichst schwacher Rotglut verascht und das Cl dann nach Mohr bestimmt. Während bei Versuchen ohne Zucker stets die eingewogene Menge NaCl genau wiedergefunden wurde, ergaben die mit Zucker angestellten folgende Verluste:

NaCl angewendet	0,05	0,1	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1	1,5	2
NaCl wiedergefunden	0,008	0,008	0,028	0,182	0,23	0.35	0,51	0,71	1,13	1,65
	0,006	0,009	0,030	0,187	—	—	—	0,76	—	—
	0,004	0,008	—	0,189	—	—	—	—	—	—

Versuche mit anderen organischen Substanzen, wie Filtrierpapier, Kartoffelstärke und Cinchonin, an Stelle von Zucker, sowie Versuche mit anderen Chloriden, wie $BaCl_2$ und $CaCl_2$, zeigten ähnliche Verluste an Cl, besonders groß waren diese bei Verwendung von $MgCl_2$. — In allen Fällen tritt lediglich Verlust an Cl ein, während das Metall seiner Menge nach erhalten bleibt. Der Verlust an Cl tritt besonders im ersten Stadium der Verbrennung ein, er ist nur gering beim weiteren Veraschen der verkohlten Zuckermasse. Der Verlust an Cl kann vermieden werden, wenn man der Probe 5 Proz. des Gew. der organischen Substanz an Na_2CO_3 zusetzt. *Tl.*

Erich Müller. Die elektrolytische Darstellung der überjodsauren Alkalien [3]). — Es gelingt nicht, analog der Darst. von Perchlorat, in neutraler Lsg. ohne Diaphragma aus KJO_3 anodisch Perjodat zu er-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 23, 820—824. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 20, 98—100. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 509—516.

zeugen. An der Anode findet O-Entw. statt, welcher zunächst entweicht, während der an der Kathode entstehende H fast vollständig zur Reduktion des Jodats zu Jodid verbraucht wird. Bei andauernder Elektrolyse hört die O-Entw. fast ganz auf; es hat sich dann ein konstantes, von der Stromdichte abhängiges Verhältnis von $KJ : KJO_3$ hergestellt, und fast die gesamte Stromarbeit besteht nunmehr darin, an der Anode KJ in KJO_3 und an der Kathode KJO_3 in KJ überzuführen. Die Oxydation des Jodats zu Perjodat gelang auch nicht, wenn man die Reduktion zu Jodid durch Zusatz von Kaliumchromat ausschaltete. Indessen führte die Anwendung eines Diaphragmas und alkalischer Lsgg. zum Ziel. Die Stromausbeute an aktivem O betrug in Ggw. von 1 Proz. NaOH = 5,79 Proz., 2 Proz. NaOH = 16,05 Proz., 4 Proz. NaOH = 25,13 Proz., 8 Proz. NaOH = 26,31 Proz. In sauren Lsgg. treten Verluste an aktivem O ein. Es begünstigen noch die Ausbeute an Perjodat tiefe Temperatur und niedrige Stromdichte. — Das erhaltene Natriumperjodat ist ein basisches Salz der Überjodsäure, es entspricht am besten der Formel $4 Na_3JO_5 + 5 H_2O$ und wäre demnach als *Trinatriumperjodat* aufzufassen. Das K-Salz ist das normale Jodat KJO_4, welches sich erst beim Neutralisieren der Lsgg. ausscheidet. — Bei einem Versuch der Elektrolyse von LiJ bei Ggw. von Li_2CrO_4 ohne Verwendung eines Diaphragmas erhielt der Vf. das *Lithiumjodat* in einer Stromausbeute von 94,74 Proz. Bei weiterer Elektrolyse in neutraler Lsg. liefert $LiJO_3$ höchstens spurenweise Perjodat. — Perjodat entsteht durch Elektrolyse in neutraler Lsg. an der Anode noch indirekt: 1. neben Hypochlorit und Chlorat bei Ggw. von Cl-Ionen, 2. neben Persulfat bei Ggw. von SO_4-Ionen, 3. neben Perchlorat bei Ggw. von ClO_3-Ionen, 4. in geringer Menge bei Ggw. von NO_3-(oder NO_2-)Ionen. *Tl.*

J. J. Blanksma. Bemerkung über die Konstitution der alkalischen und organischen Polysulfide [1]. — Organische Disulfide können nach folgenden beiden Rkk. gewonnen werden: $2 XSNa + J_2 = XS_2X + 2 NaJ$ und $2 XR + Na_2S_2 = XS_2X + 2 NaR$, worin R = Cl, Br, J oder NO_2 sein kann, und jedes Mol. Disulfid verwandelt sich unter dem oxydierenden Einfluß der HNO_3 in 2 Moll. Sulfosäure. Daraus folgt, daß jedes der beiden Atome S an Na gebunden ist, so daß die Konstitution des Natriumdisulfids Na.S.S.Na und nicht $\overset{Na.S.Na}{\underset{S}{\|}}$ ist; die Konstitution der entsprechenden organischen Verbb. ist demnach ebenfalls X.S.S.X. Analog entstehen die Tetrasulfide nach den Rkk.: $2 XR + Na_2S_4 = XS_4X + 2 NaR$ und $2 XSSNa + 2 J = XS_4X + 2 NaJ$, und ihre Konstitution ist entsprechend Na.S.S.S.S.Na und X.S.S.S.S.X; gleichermaßen ist Natriumtrisulfid Na.S.S.S.Na. *Tl.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Hydrosulfitsalzen. [D. R.-P. Nr. 119676] [2]. — Zur Darst. von *Natrium-*, *Kalium-* oder *Ammoniumhydrosulfit* trägt man in eine Lsg. der entsprechenden Bisulfite, welche auf je 2 Moll. Bisulfit 1 Mol. SO_2 enthält, die nötige Menge Zinkstaub unter Kühlung ein. *Gthr.*

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 20, 146—147. — [2]) Patentbl. 22, 631.

G. Allard. Bestimmung der Alkalipersulfate [1]). — Als einfachste Bestimmungsmethode der Alkalipersulfate ist ihre oxydierende Wirkung auf KJ vorgeschlagen worden. Unstimmigkeiten in den Angaben verschiedener Forscher veranlaßten den Vf., Versuche anzustellen, ob die Methode in saurer oder in neutraler Lsg. richtige Resultate liefert. Es zeigte sich, daß beim Titrieren des ausgeschiedenen J mittels $Na_2S_2O_3$ in saurer Lsg. (H_2SO_4) zu hohe Resultate gefunden werden, während die Rk. in neutraler Lsg. exakt verläuft. Obwohl die Rk. nach 30 Min. beendet erscheint, empfiehlt der Vf. eine Wartezeit von 1 Stde. (? der Referent). *Tl.*

Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roessler in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Alkaliamid. [D. R.-P. Nr. 117623] [2]). — Zur Darstellung eines *Alkaliamids* leitet man in einen mit geschmolzenem Alkalimetall gefüllten Tiegel NH_3 in raschem Strom und möglichst feiner Verteilung ein. Hierbei tritt es sofort mit dem Metall in Rk. *Gthr.*

Gebr. Flick in Opladen bei Köln. Verfahren zur Darstellung von Nitriten. [D. R.-P. Nr. 117289] [3]). — Möglichst luftfreie SO_2 wird über ein bis nahe zur Sinterung erhitztes Gemenge von *Nitrat* und dem Oxyd bzw. Hydrat oder Carbonat eines Alkali- oder Erdalkalimetalls geleitet. *Gthr.*

Gustav Schollmeyer in Dessau. Verfahren zur Darstellung von Soda und Pottasche mit Hilfe des elektrischen Stromes. [D. R.-P. Nr. 121931] [4]). — Das Verfahren beruht darauf, daß mit KNO_3 behandelte Kohle von ätzenden und kohlensauren Alkalien gelöst wird. Behandelt man derartig vorbehandelte Kohle mit NaOH- oder KOH-Lauge und unterwirft die erhaltene braune Lauge in der positiven Zelle der Elektrolyse, so wird die Kohle zu CO_2 oxydiert und es entsteht *Alkalicarbonat.* Die gleiche Wirkung erzielt man durch Verwendung von Kohleelektroden, die mit HNO_3 lösungsfähig gemacht worden sind. *Gthr.*

Alexis Mols und D. Crispo in Antwerpen. Verfahren zur Darstellung von Alkalicarbonat aus Alkalimetasilikat und Calciumcarbonat. [D. R.-P. Nr. 116575] [5]). — *Alkalimetasilikat* wird in konz. Lsg. mit $CaCO_3$ behandelt und die Reaktionsmasse behufs Gewinnung des *Alkalicarbonats* mit w. W. ausgelaugt. *Gthr.*

Dominique Crispo und Alexis Mols in Antwerpen. Verfahren zur Darstellung von Alkalimetasilikat. [D. R.-P. Nr. 125388] [6]). — Um aus den zur Darst. von *Polysilikat* benutzten Prodd. (Sand, Sulfat, Kohle) ohne Alkalizusatz *Alkalimetasilikat* herzustellen, wird Alkalisulfat im Gemisch mit Kohle in dem zur Bildung von Alkalisulfit erforderlichen Mengenverhältnis mit weniger als 3 Äquivalenten Kieselsäure auf 1 Äquivalent SO_2 erhitzt. Die Mischung wird sodann mit W.-Dampf behandelt. *Gthr.*

Lithium. Natrium.

G. Ranzoli. Beitrag zur quantitativen Analyse lithiumhaltiger Wasser. Vergleich der spektroskopischen mit anderen gebräuchlicheren Methoden [7]). — Eine kritische Prüfung des Vfs. ergab für die gravi-

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 14, 506—508. — [2]) Patentbl. 22, 335. — [3]) Daselbst, S. 251. — [4]) Daselbst, S. 1232. — [5]) Daselbst, S. 57. — [6]) Daselbst, S. 1580. — [7]) Gazz. chim. ital. 31, I, 40—48.

metrischen Bestimmungsmethoden des Li alle größere oder geringere Fehlerquellen; aber auch die spektroskopischen Methoden von Ballmann und von Föhr werden in Ggw. von Na- und Ca-Salzen, wie es in Mineralwässern der Fall ist, unzuverlässiger. Es empfiehlt sich daher nach Nasini und Anderlini, bei diesen Bestimmungen Vergleichsfll. zu benutzen, die außer LiCl noch NaCl, KCl und $CaCl_2$ in den dem Mineralwasser entsprechenden Mengen enthalten. Nach der so modifizierten Föhrschen Methode erreicht man Resultate mit einem mittleren Fehler von nur 0,365 Proz. *Tl.*

J. Bonnefoi. Verbindungen der Haloidsalze des Lithiums mit Ammoniak und den Aminen [1]). — Die sehr umfangreiche Arbeit bildet eine Zusammenfassung früherer Untersuchungen [2]) des Vfs. Neu ist in Kap. III der Abschnitt *Lithiumchlorid und Amine*: *Verb.* $LiCl.NH(CH_3)_2$, weiße, sehr voluminöse Masse, mol. Lösungswärme bei 11° + 9,242 Cal., Bildungswärme + 13,820 Cal. — *Verb.* $LiClN(CH_3)_3$, weiße Masse, mol. Lösungswärme bei 11,3° + 7,603 Cal., Bildungswärme + 13,820 Cal. — *Verb.* $LiCl.NH(C_2H_5)_2$, ähnlich der Verb. mit Dimethylamin, mol. Lösungswärme bei 15° + 13,509 Cal., Bildungswärme + 10,638 Cal. — *Verb.* $LiClN(C_2H_5)_3$, weiße poröse Masse, mol. Lösungswärme bei 15° + 16,350 Cal., Bildungswärme + 10,887 Cal. — Das LiCl bildet ferner mit Propylamin, Isopropylamin, Butylamin, Isobutylamin, Amylamin und Hexylamin je 3 Verbb. mit 1, 2 und 3 Moll. Amin und mit Anilin 2 Verbb. mit 1 und mit 2 Moll. Base. — Der Vf. hat in seiner Arbeit außerdem folgende physikalische Konstanten bestimmt:

	Lösungswärmen der Gase + Cal.	Spez. Wärmen der Fll. + Cal.	Verdampfungswärmen der Fll. + Cal.	Lösungswärmen der Fll. + Cal.
Methylamin	12,05	—	—	—
Dimethylamin	14,635	—	—	—
Propylamin	13,029	46,21	6,879	—
Isopropylamin	13,38	54,2	6,72	6,66
Butylamin	13,45	46,325	8,20	5,25
Isobutylamin	13,66	53,92	7,66	—
Hexylamin	13,85	63,63	8,15	5,70

Tl.

G. Friedel. Ein kristallisiertes Lithiumsilikat [3]). — Bei den Versuchen, Beziehungen zwischen Li und den Alkalimetallen festzustellen, konnte der Vf. nachweisen, daß jeder Glimmer durch die Alkalien am meisten angegriffen wird, welche er nicht enthält, am wenigsten durch die für seine Konstitution wesentlichen. Dementsprechend greifen Li-haltige Lsgg. den Muskowit heftig an, den Lepidolith dagegen wenig. Na-haltige Lsgg. wirken kräftig auf den Muskowit, K-haltige schwächer, beide indessen, und besonders die Na-haltigen, zers. schnell den Lepidolith. Durch Erhitzen einer Lithiumlsg. mit überschüssiger gefällter SiO_2 auf

[1]) Ann. chim. phys. [7] **23**, 317—378. — [2]) Compt. rend. **124**, 771; **127**, 367, 516; **129**, 1257; **130**, 1394; vgl. JB. f. 1897, S. 755; f. 1898, S. 594; f. 1899, S. 1325; f. 1900, S. 370. — [3]) Bull. soc. franç. Minéral **24**, 141—159; Ref. Chem. Centr. **72**, II, 88.

500° wurde das Disilikat, Li_2SiO_3, erhalten, welches, selbst zur Rotglut erhitzt, seine optischen Eigenschaften nicht ändert, während sd. W. es langsam, kaltes es kaum merklich zers. und verd. HCl es schnell auflöst. Kristallographisch und optisch ist es mit dem Orthosilikat Phenakit identisch. Die Kristalle sind farblos, durchsichtig, lebhaft glänzend, hexagonal (Grundform: Rhomboëder 116° 7′), $D.^{15} = 2{,}529$, einachsig positiv. Die auffällige Übereinstimmung mit dem Phenakit bringt den Vf. zu der Überzeugung, daß die SiO_2 dieselbe Rolle spielen kann wie das W. in den Zeolithen, von welchem er nachgewiesen hat, daß es aus ihnen ohne Änderung des kristallographischen Netzes entfernt werden kann. In dem Sinne wäre das Li_2SiO_3 als ein Orthosilikat mit etwa 1 Mol. „zeolithischer" Kieselsäure anzusehen. Der Versuch, zur Stütze dieser Auffassung intermediäre Verbb. zwischen Ortho- und Disilikaten darzustellen, gelang nicht; wohl aber konnte durch Schmelzen ein Berylliumlithiumsilikat erhalten werden, welches dem einfachen Lithiumsilikat und dem Phenakit vollkommen isomorph war, aber einen beträchtlichen Überschuß an „zeolithischer" Kieselsäure enthielt. *Tl.*

R. W. Wood. Die anomale Dispersion des Natriumdampfes[1]). — Vf. glaubt, daß die anomale Dispersion vielleicht durch Absorption des Lichtes durch Na-Dampf verursacht ist; die Arbeit bietet chemisch sonst kein Interesse. *Tl.*

W. H. Julius. Bemerkung über die anomale Dispersion des Natriumdampfes[2]). — Entgegnung auf die Arbeit Woods (vgl. vorstehendes Ref.); bietet chemisch kein Interesse. *Tl.*

de Forcrand. Thermochemische Untersuchung der festen Natronhydrate[3]). — Die Lösungswärme des NaOH beträgt + 10,305 Cal. bei 21,5° (nach Berthelot + 9,78 Cal. bei 10,5°); die Differenz von + 0,525 Cal. für die 11° entspricht + 0,048 Cal. für jeden Grad; beim KOH betrug dieser Wert + 0,049 Cal. — Außer dem schon bekannten Hydrat $NaOH + H_2O$ besteht noch das Hydrat $3NaOH + 2H_2O$, es existiert ferner noch $2NaOH + 7H_2O$, welches bei 6° schmilzt, aber vom Vf. nicht untersucht worden ist. — Die ersten absorbierten Tle. W. zur Bildung von $NaOH.H_2O$ entwickeln weniger Wärme als die folgenden, und zwar, das Mol. H_2O in 3 Tle. geteilt gedacht, das 1. Drittel 1,2 Cal., das 2. Drittel 1,9 Cal., das 3. Drittel 2,0 Cal. (vgl. die entsprechende Arbeit beim Kalium). — Während KOH (Lösungswärme 12,95 Cal.) begieriger W. anzieht als NaOH (Lösungswärme 10,305 Cal.), demnach ein besseres Trockenmittel ist als das letztere, schneiden sich beide Kurven der Lösungswärmen schon bei $KOH + {}^1/_3 H_2O$ und $NaOH + {}^1/_3 H_2O$, und beide sind dann als Trockenmittel gleichwertig. Bei größerem Wassergehalt wird das Verhältnis umgekehrt, und Natronhydrat stellt das bessere Trockenmittel dar. *Tl.*

Edwin Dowzard. Eine verbesserte Methode der Aufbewahrung von Normal-Natronlauge[4]). — Das Aufbewahren von *Normal-Natronlauge*, ohne daß sich dieselbe verändert, hat immer seine Schwierigkeiten gehabt. Der Vf. hat einen App. konstruiert, welcher diesen Zweck mit Sicherheit erfüllt. Die Lauge wird in einer Flasche mit Mineralöl überschichtet

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 69, 157—171. — [2]) Daselbst, S. 479—480. — [3]) Compt. rend. 133, 284—286. — [4]) Chem. News 83, 18—19.

aufbewahrt. Eine Röhrenleitung ermöglicht mit Hilfe einer Luftpumpe die Entnahme von Fl. Die Lauge ist so vor der Einw. der Luft-CO_2 geschützt, ist bei der Entnahme stets klar, behält immer die gleiche Konz., und überschüssig entnommene Mengen können leicht in die Aufbewahrungsflasche zurückgebracht werden. *Tl.*

George F. Jaubert in Paris. Verfahren zur direkten Darstellung von Natriumsuperoxydhydraten aus festem Natriumsuperoxyd. [D. R.-P. Nr. 120136][1]. — Festes *Natriumsuperoxyd* wird in feuchter Atmosphäre bei etwa 15° so lange belassen, bis es die dem gewünschten Hydrat entsprechende Menge W. aufgenommen hat. *Gthr.*

George F. Jaubert. Über eine neue Methode zur Darstellung der Superoxydhydrate des Natriums und ihre Eigenschaften[2]. — Nach der Gleichung: $Na_2O_2 + H_2O = 2NaOH + O$ brauchen 78 Tle. Na_2O_2 18 Tle. W. zur Zers. Der Vf. zeigt nun, daß 100 g Na_2O_2 200 bis 225 g W. ohne nennenswerte O-Entw. oder Zerfließen der Masse aufzunehmen imstande sind, wenn man das Na_2O_2 in der Kälte der Einw. feuchter und CO_2-freier Luft aussetzt. Es entsteht so ein Hydrat der Formel $Na_2O_2 + 8H_2O$, schneeweiße Masse, ll. in W. ohne O-Entw., weniger l. in Eisw. Durch letztere Eigenschaft kann es kristallisiert erhalten werden, weiße Blättchen, wie Borsäure aussehend. Das Hydrat löst sich in W. unter starker Temperaturerniedrigung. Selbst in ziemlich konz. Säuren löst es sich ohne Temperaturerhöhung und liefert sehr beständige Lsgg. von H_2O_2. Das $Na_2O_2 + 8H_2O$ konnte 6 Monate lang in der Kälte unverändert aufbewahrt werden (bis auf einen geringen Verlust an O). Bei 30 bis 40° findet O-Entw. und Zerfließen statt, bei 80 bis 100° ist es vollständig zers. Es kann zur Darst. von reinen H_2O_2-Lsgg. mit 30 bis 35 Proz. H_2O_2 benutzt werden. *Tl.*

George F. Jaubert. Über einige Eigenschaften des Natriumsuperoxyds[3]. — Vf. berichtigt einige Literaturangaben über Na_2O_2. Dasselbe ist nicht weiß, sondern hellgelb; weiße Proben enthalten viel Hydrat oder Carbonat. Der Vf. hat Na_2O_2 dargestellt durch Erhitzen von geschmolzenem Na in einem reinen und trockenen O-Strom unter Anwendung eines Silberschiffchens. Durch stärkeres Erhitzen des Na_2O_2 wird seine Farbe noch intensiver gelb und schließlich braun, um beim Erkalten wieder hellgelb zu werden. Na_2O_2 ist an der Luft nicht zerfließlich, kann daher nicht wieder von neuem erstarren; es nahm hingegen innerhalb mehrerer Jahre CO_2 aus der Luft auf, bildete so Carbonat und wurde weiß; es enthielt dann keinen aktiven O mehr. *Tl.*

de Forcrand. Über einige Eigenschaften des Natriumsuperoxyds[4]. — Jaubert hat in seinen Arbeiten (vgl. die vorstehenden Referate) die früher vom Vf. veröffentlichten Versuche[5] anscheinend übersehen. Im Gegensatz zu ihm stellt der Vf. fest, daß Na_2O_2 an der Luft zerfließlich ist und seine Farbe mit viel größerem Recht weiß als gelb genannt werden muß. Das von Jaubert mitgeteilte Verfahren zur Darst. von Na_2O_2 ist schon von Vernon-Harcourt vor 40 Jahren angegeben worden. *Tl.*

---

[1]) Patentbl. **22**, 808. — [2]) Compt. rend. **132**, 86—88. — [3]) Daselbst, S. 35—36. — [4]) Daselbst, S. 131—133. — [5]) Daselbst **129**, 1246; vgl. JB. f. 1899, S. 585.

William Ackroyd. Über den Kreislauf des Salzes und seine Bedeutung für chemisch-geologische Probleme, insbesondere für das geologische Alter der Erde [1]). — Man hat das Alter der Erde berechnen wollen unter der Annahme, daß alles Salz des Meeres der Zers. der Gesteine entstammt und daß diese Salzmenge, dividiert durch jene Menge, welche die Flüsse jährlich zu Meere fördern, das Alter der Erde ergibt. Dabei ist übersehen worden, daß große Salzmengen in Form von Flugwasser und Salzstaub wieder landeinwärts gelangen. Vf. berichtet über den Salzgehalt des Regenwassers und über den eines Binnensees bei Halifax. Die Abnahme des Salzgehaltes des Kaspischen Meeres in früheren Zeiten kann nur durch Verstäubung eines Teiles des Salzes durch Winde erklärt werden, während jetzt sein Salzgehalt wieder zunimmt. Das Verhältnis von Cl : Br im Toten Meer ist fast das gleiche wie im Mittelmeer, es scheint daher, daß der Salzgehalt des ersteren zum größeren Teile durch Aufspeicherung von verstäubtem Mittelmeersalz zugenommen hat, als durch die Zersetzungsarbeit der Zuflüsse des Jordans. Früher, als die Erde noch heißer war, muß umgekehrt die Zers. der Gesteine durch Regenwasser eine intensivere gewesen sein. Eine Schätzung der Menge des durch Zers. der Gesteine ins Meer gelangenden Salzes gründet der Vf. auf den Salzgehalt des Kalksteins von Halifax und auf den Kalk- und Salzgehalt des W., welches diesem Gebiet entströmt. Es ergab sich, daß nur 2 Proz. des Salzes dem Gestein, der Rest dem Meere entspringt. Bei der Annahme, daß durchschnittlich 1 Proz. des Salzes der Flüsse den Gesteinen entstammt und daß dies in stets gleicher Stärke der Fall ist, kommt man zu einem Alter der Erde von 8000 Millionen Jahren. *Tl.*

J. Joly. Der Kreislauf des Salzes und die geologische Zeit [2]). — Der Berechnung des Erdalters aus dem Kreislauf des Salzes nach Ackroyd (vgl. vorstehendes Referat.) stehen die tatsächlichen Verhältnisse, soweit sie bekannt sind, entgegen. Das Tote Meer enthält z. B. ganz andere Bestandteile als das Mittelmeer, und der von diesen viel weiter entlegene große salzige See zeigt nahezu die gleiche Zus., während Ackroyd nur das Verhältnis von Cl : Br in Betracht gezogen hat. Unter der Annahme, daß der ganze Chlorgehalt mit dem entsprechenden Na dem fließenden W. durch Regen zugeführt wird, berechnet der Vf. das maximale Alter der Erde zu 148 und unter Berücksichtigung einiger Nebenumstände zu 141 Millionen Jahre; dabei sind die Annahmen einigermaßen willkürlich. Es ist zweifelhaft, ob in früheren heißeren Perioden die Zers. der Gesteine durch Regenwasser eine intensivere gewesen ist. *Tl.*

William Ackroyd. Über den Kreislauf des Salzes und seine Bedeutung für chemisch-geologische Probleme [3]). — Berichtigung mißverstandener Auffassungen (vgl. die beiden vorstehenden Referate). *Tl.*

von Glenck, Kornmann u. Cie. in Schweizerhalle bei Basel. Verfahren zur Reinigung von Salzsole. [D. R.-P. Nr. 115677] [4]). — Man führt von dem in der Sole enthaltenen *NaCl* einen kleinen Teil, welcher der vorhandenen *Ca-Menge* entspricht, durch Elektrolyse in Cl und NaOH über und leitet vor oder nach dem Filtrieren des Ätzkalks CO_2 in die

[1]) Chem. News **83**, 265—268. — [2]) Daselbst, S. 301—303. — [3]) Daselbst **84**, 56—57. — [4]) Patentbl. **22**, 3.

Sole. Nach einem Zusatzpatent [D. R.-P. Nr. 115678][1]) kann auch der *Mg-Gehalt* in entsprechender Weise entfernt werden. *Gthr.*

Saline Schweizerhalle von Glenck, Kornmann u. Cie. in Schweizerhalle bei Basel. Verfahren zur Reinigung von Sole. [D. R.-P. Nr. 118451][2]). — Die Hauptmenge des die Krustenbildung beim Eindampfen bedingenden $CaSO_4$ entfernt man durch Zusatz einer l. Ca-Verb. im Überschuß und von Ba-Verbb. *Gthr.*

Emile Jolicard in Lyon. Verfahren zur Verarbeitung von Kochsalz auf Soda und Salzsäure im ununterbrochenen Betriebe. [D. R.-P. Nr. 125389][3]). — *NaCl* wird nach dem Gegenstromprinzip der Einw. von Wasserdampf und der Verbrennungsprodd. C-haltiger Materialien oder der Einw. der Verbrennungsprodd. C- und H-haltiger Materialien bei einer bis zur Verdampfung des NaCl reichenden Temperatur ausgesetzt. Durch eine Vorrichtung wird nur der spez. schwerere Anteil des Rk.-Prod. befördert und so ein an *Soda* reiches Endprod. erzielt. *Gthr.*

L. Janke. Über den Zusatz von Natriumsulfit zu Hack- und Schabefleisch[4]). — Aus den Versuchen des Vfs. geht hervor, daß Natriumsulfit die Fleischfäulnis kurze Zeit aufzuhalten und die rote Farbe des Fleisches allerdings nur an der Oberfläche zu erhalten vermag. Einmal mißfarbig gewordenes Hackfleisch kann durch Zusatz von Na_2SO_3 nicht mehr in der Farbe aufgebessert und seines Fäulnisgeruches behoben werden. Wird zu derartigem Fleisch zur Hälfte frisch bereitetes Fleisch zugemengt, so gelingt es nicht, mit Na_2SO_3 ein frisch und normal aussehendes Fleisch zu erhalten, ebensowenig kann dadurch ein bereits wahrgenommener Fäulnisgeruch entfernt werden. — Somit konserviert Na_2SO_3 Hackfleisch nur auf kurze Zeit in seiner Farbe, und zwar nur bei Luftzutritt; es tötet nicht alle Keime. Hackfleisch, mit Na_2SO_3 versetzt, kann äußerlich einwandfrei aussehen und sich doch schon im Stadium beginnender Zers. befinden. *Tl.*

Fr. Faktor. Über die Einwirkung des Natriumthiosulfats auf einige Metallsalze[5]). — Zu einem braungelben *Hydroxyd* des *Molybdändioxyds*, $MO_2 + 3H_2O$, gelangt man, wenn man die ölige grüne Fl., die man auf Zusatz von A. zu einem Gemisch von $Na_2S_2O_3$ und molybdänsaurem Ammonium erhält, nach dem Waschen mit A. und Ä. längere Zeit im Exsiccator aufbewahrt. Gibt man zur Mischung von $Na_2S_2O_3$ und wolframsaurem Na etwas HNO_3, so erhält man eine blaue Fl., aus der sich auf Zusatz von A. eine ölige, blaue Fl. abscheidet, die schließlich eine blaue Masse liefert, in der ein niedrigeres Wolframoxyd vorliegt, dessen Zus. nicht konstant ist. Gibt man warme Lsgg. von Uranylnitrat und $Na_2S_2O_3$ zusammen, so entsteht *Uranylthiosulfat*, $UrO_2S_2O_3$, gelbes Pulver. Fügt man zu einer wäss. Lsg. von $BeSO_4$ eine $Na_2S_2O_3$-Lsg. und setzt zum Filtrat A. + Ä., so erhält man eine ölige Fl., die beim Stehen kristallisiert und aus *Berylliumthiosulfat*, $BeS_2O_3 + 11H_2O$, besteht. Auf *Chinon* wirkt $Na_2S_2O_3$ als Reduktionsmittel und liefert Chinhydron bzw. Hydrochinon. Mangansalzlsgg. verändern sich nicht beim Kochen mit $Na_2S_2O_3$, ein Zusatz von H_2O_2 zu einer solchen Lsg. bedingt die Abscheidung von braunem $Mn(OH)_3$. Lösliche Chromate

[1]) Patentbl. 22, 3. — [2]) Daselbst, S. 412. — [3]) Daselbst, S. 1663. — [4]) Chemikerzeit. 25, 794—795. — [5]) Pharm. Post 34, 485—487.

geben mit $Na_2S_2O_8$ und H_2O_2 Chromhydroxyd. Kobaltsalze geben unter den gleichen Bedingungen einen schwarzen, Nickelsalze einen blaßgrünen Niederschlag. *Tr.*

Fr. Faktor. Das Natriumthiosulfat vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus betrachtet [1]). — Vf. hat auf kryoskopischem Wege unter Anwendung von W. als Lösungsmittel von *Natriumthiosulfat* Mol.-Gew.-Bestst. ausgeführt und dann das Verhältnis der gefundenen Molekelzahl zu der vorausgesetzten berechnet. Dieser Wert lag über 2, und dies zeigt an, daß das Mol. in 3 Ionen zerfallen war, und zwar Na, Na, S_2O_3. Bei der Mol.-Gew.-Best. nach der Siedepunktsmethode war obiger Wert 2, was für einen Zerfall des Mol. in 2 Ionen (Na und NaS_2O_3) spricht. Leitfähigkeitsbestimmungen von $Na_2S_2O_3$ lassen erkennen, daß die Ionisierung stufenweise stattgefunden hat, und zwar in Na und NaS_2O_3 und weiter in Na, Na, S_2O_3. Bei steigender Verdünnung wird die Hydrolyse fortwährend größer. Für die Hydrolyse spricht die Inversion von Rohrzucker, welche Vf. mit $Na_2S_2O_3$ ausführte, doch beteiligt sich bei dieser Inversion auch das W. Die Einw. des elektrischen Stromes auf eine $Na_2S_2O_3$-Lsg., die mittels eines besonderen App. ausgeführt wurde, führte am positiven Pole zu S. Außerdem ließen sich neben unverändertem $Na_2S_2O_3$ noch H_2S, SO_2, H_2SO_4 und Tetrathionsäure nachweisen. *Tr.*

L. C. de Coppet. Über die spontane Kristallisation des Hydrats $Na_2SO_4 . 10H_2O$ in den übersättigten Lösungen von Natriumsulfat. Bemerkungen über die Grenze des metastabilen Zustandes dieser Lösungen [2]). — Lsgg. mit 39,7 g und solche mit 43,6 g wasserfreiem Natriumsulfat in 100 g W. wurden seit 1873 in zugeschmolzenen Glasröhren unter Ausschluß aller Keime von Kristallen dieses Salzes aufbewahrt. Die Temperatur des Aufbewahrungsraumes wurde durch ein Minimumthermometer kontrolliert, welches während dieser Zeit niemals unter + 8,5° gefallen war. In 6 dieser 39 Röhren hatten sich Kristalle von $Na_2SO_4 . 10H_2O$ abgeschieden, welche sich beim Erwärmen der Röhren auf 20 bis 25° wieder gelöst hätten, wenn sie die Zus. $Na_2SO_4 . 7H_2O$ gehabt hätten. In den übrigen 33 Röhren war die Fl. trübe geworden, von ihnen setzten noch zwei bis zum März 1901 Kristalle der Formel $Na_2SO_4 . 10H_2O$ zwischen 10 und 10,4° und zwischen 11,7 und 12,2° ab. Es gibt keine bestimmte Grenze des labilen und metastabilen Zustandes. Auch im sogenannten metastabilen Gebiet kann die spontane Kristallisation eintreten, nur ist die dazu nötige Zeit unter sonst gleichen Bedingungen um so kürzer, je niedriger die Temperatur und je konzentrierter die Lsg. ist. Nach Tamman gibt es für unterkühlte Schmelzen eine Temperatur des Maximums der Kristallbildung, dasselbe gilt vielleicht auch für die spontane Kristallisation übersättigter Lsgg. *Tl.*

H. Fölsch u. Co. in Hamburg. Verfahren zum Reinigen des Chilisalpeters von Kaliumperchlorat. [D. R.-P. Nr. 125 206] [3]). — Die Mutterlaugen der *Chilisalpeterraffination* werden planmäßig abgekühlt, wodurch ihnen eine berechnete, dem im Rohsalpeter enthaltenen $KClO_4$ entsprechende Menge *Perchlorat* entzogen wird. Das entstehende Salzgemenge

---

[1]) Pharm. Post 34, 769—770. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 25, 388—393. — [3]) Patentbl. 22, 1544.

($NaNO_3$ und $KClO_4$) wird mit wenig kaltem W. gewaschen, wobei $NaNO_3$ gelöst wird, während $KClO_4$ als feines Mehl hinterbleibt. *Gthr.*

Grimm. Über Perchloratbestimmung im Chilisalpeter[1]). — Die gebräuchlichen Methoden der Perchloratbestimmung im Salpeter beruhen auf der Überführung des $KClO_4$ durch Glühen ohne Zusatz oder mit Kalk, Blei usw. in KCl und Ermittelung der Differenz des ursprünglichen und des durch Glühen gebildeten Chlorids. Diese Methoden können zu falschen Resultaten führen, wenn die zur Zers. des $KClO_4$ erforderliche Hitze hoch genug wird, um KCl zu verflüchtigen, was oft der Fall ist. Der Vf. erzielt nun eine vollständige Überführung des $KClO_4$ bei bedeutend erniedrigter Temperatur durch Zusatz von Mangansuperoxyd. Man mischt 20 g des zu untersuchenden Salpeters mit 3 g MnO_2 in einer Pt-Schale und schm. das Gemisch, indem man dasselbe mit einer größeren Pt-Schale umgekehrt bedeckt; beide Schalen ruhen auf einer nicht zu starken Asbestplatte, welche bei allmählich steigender Temperatur etwa 1 Stunde lang kräftig erhitzt wird. Die Methode gelingt auch bei Ggw. von Magnesiumchlorid, welches dann mit überschüssigem Salpeter folgendermaßen reagiert: $2NaNO_3 + MgCl_2 = MgO + 2NaCl + 2NO_2 + O$. Die Bestimmung des gebildeten Chlorids kann titrimetrisch (nach Mohr und Volhard) oder auch gewichtsanalytisch geschehen. *Tl.*

Th. Wetzke. Perchlorate im Salpeter[2]). — Der Vf. hat 8 Proben *Salpeter* aus dem Lübecker Handelsmuseum von vor 1888 auf ihren Gehalt an *Chlorat* und *Perchlorat* untersucht und keine als gänzlich frei davon gefunden. Die Untersuchung geschah durch Fällen von etwa vorhandenem Cl durch $AgNO_3$, Entfernung des überschüssigen $AgNO_3$ durch Na_2CO_3, Eindampfen und Glühen, und nochmalige Prüfung mit $AgNO_3$ auf Cl. Dafert, der die Untersuchung angeregt hatte, findet diese Prüfung nicht entscheidend, weil auf Ggw. von stets vorhandenem Jodat keine Rücksicht genommen wurde. *Tl.*

J. A. Bradburn. Die Darstellung von Soda durch den Ammoniakprozeß[3]). — Vf. veranschaulicht in Tabellen den Absorptionsverlauf von CO_2 in den einzelnen Ringen eines von ihm neu konstruierten Turmes, der täglich 50 Tons Na_2CO_3 liefert. Überraschend geht daraus hervor, daß die Absorption der CO_2 an der Bodenschicht, die dem Druck einer Fl.-Säule von 20 m Höhe ausgesetzt ist, geringer ist als in den oberen Schichten des Turmes, wo der Druck bedeutend kleiner ist. Dies erklärt sich dadurch, daß am Boden des Turmes die Fl. die größte Menge NH_4Cl und $NaHCO_3$ enthält; darum besteht dort die größte Tendenz zur Umkehrung der Rk. unter Bildung von NaCl und NH_4HCO_3, welch letzteres leicht durch geringe Temperaturerhöhung zers. wird. *Tl.*

Joseph Künstner in Obersedlitz. Verfahren zur Erzeugung von Kristallsoda. [D. R.-P. Nr. 124405][4]). — *Kristallsoda* wird erhalten, wenn eine hinreichend konz. (gesättigte) Sodalsg. in kleine Fl.-Tle. verteilt und in dieser Form abgekühlt wird. Die Abkühlung geschieht in der Weise, daß gleichzeitig mit der Zerstäubung Preßluft der Fl. zuge-

[1]) Chem. Ind. **24**, 476. — [2]) Österr. Chemikerzeit. **4**, 83; Ref. Chem. Centr. **72**, I, 708. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. **20**, 442—443. — [4]) Patentbl. **22**, 1440.

führt wird oder daß man der in senkrechtem Strahl zerstäubten herabfallenden Lsg. kühle Luft entgegenführt. *Gthr.*

G. Lunge und W. Lohöfer. Untersuchungsmethoden für die Schmelzsoda der Zellstoffabriken. (Analyse von Gemischen alkalischer Silikate, Carbonate, Sulfate und Hydroxyde[1]). — Die Untersuchung der Schmelzsoda in der Praxis geschieht meist nach dem Kirchnerschen Werk: „Das Papier". Das darin angegebene Verfahren ist identisch mit der Untersuchungsmethode für Leblanc-Rohsoda, welche bei Ggw. größerer Mengen Alkalisilikat, wie sie in der Schmelzsoda aus Zellstofffabriken, namentlich aus Strohstoffabriken, vorkommen, nicht ohne weiteres anwendbar ist, sondern meist irreführende Resultate zeitigt. Die Vff. gelangen nach umfangreichen Versuchen zu folgenden Schlußfolgerungen: Eine Natriumsilikatlsg. wird durch $BaCl_2$ nicht glatt nach der Rk. $Na_2SiO_3 + BaCl_2 = 2NaCl + BaSiO_3$ zers.; die in $BaSiO_3$ übergeführte Menge beträgt nicht über 60 Proz. Die Trennung des Na_2CO_3 von $NaOH$ durch $BaCl_2$ unter der Annahme, daß sich das Silikat wie das Carbonat verhält, ist ganz ungenau, und nur bei sehr geringen Silikatmengen entsteht kein merklicher Fehler. — Reines Natriumsilikat liefert bei der Titration mittels n-HCl mit Phenolphtaleïn ungenaue, mit Methylorange genaue Resultate, d. h. der Umschlag tritt hier genau nach Umwandlung alles Natriums in $NaCl$ ein. Eine Mischung von Silikat und Carbonat zeigt die gleiche Erscheinung. Eine solche von Silikat und Hydroxyd oder Silikat, Hydroxyd und Carbonat liefert mit beiden Indicatoren genaue Resultate. Der Umschlag des Phenolphtaleïns tritt ein, wenn alles Hydroxyd und Silikat neutralisiert und das Carbonat in Bicarbonat umgewandelt ist; bei Methylorange geschieht der Umschlag nach der Neutralisation des gesamten Alkalis. Eine Mischung von Silikat und Sulfid und eventuell noch Carbonat ist nicht mit Phenolphtaleïn, wohl aber mit Methylorange titrierbar. Eine Mischung von Silikat, Sulfid, Carbonat und Hydroxyd liefert mit Phenolphtaleïn Resultate, die mit den theoretischen bis auf 0,1 ccm $^1/_5$ n-HCl übereinstimmen. Der Umschlag in farblos tritt ein, wenn Na_2SiO_3 und $NaOH$ vollständig neutralisiert und Na_2CO_3 und Na_2S in $NaHCO_3$ bzw. $NaHS$ übergegangen sind, der mit Methylorange, wenn alles Alkali neutralisiert ist. — Dieselbe Wirkung auf die Titration des Silikates wie das $NaOH$, aus dem dabei $NaCl$ entsteht, besitzt auch von vornherein zugesetztes $NaCl$. Die bei der Titration von Na_2SiO_3 auftretende Ungenauigkeit beruht auf dem Verhalten der SiO_2. Eine Alkalisilikatlsg. ist hydrolytisch gespalten in Alkalihydrat und kolloidale SiO_2, welch letztere als Säure auf Phenolphtaleïn wirkt. Bei Ggw. einer genügenden Menge $NaCl$ wird die SiO_2 ausgesalzen, d. h. in eine Form übergeführt, in welcher sie nicht mehr als Säure auf Phenolphtaleïn wirkt. — Die Ungenauigkeit der Titration von Na_2CO_3 mit Phenolphtaleïn wird erhöht durch eine zu starke Konz. der Lsg. Na_2CO_3 kann jedoch mittels Phenolphtaleïn technisch genau genug titriert werden, wenn gleichzeitig eine genügende Menge $NaCl$ oder aber $NaOH$, aus dem ja dabei $NaCl$ entsteht, vorhanden ist, und zwar dann, wenn auf 1 Mol. Na_2CO_3 mindestens 1,75 Mol. $NaCl$ kommt und die Konz. der Na-Salze (alles als $NaCl$ berechnet) höchstens

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **14**, 1125—1134 (1901).

1 g-Mol. im Liter ist. Bei dieser Konz. ist das NaCl ohne Einw. auf die Bestimmung des Na_2S durch Titration mit HCl und Phenolphtaleïn und Methylorange als Indicatoren. — Zur Analyse der Schmelzsoda löst man 50 g eines Durchschnittmusters durch Schütteln mit etwa 500 ccm luft- und CO_2-freiem W. im verschlossenen Literkolben und verd. bis zur Marke; Unlösliches wird wie bei Rohsoda bestimmt. Zur Bestimmung der Alkalität werden 20 ccm mit n-HCl und Phenolphtaleïn auf farblos und weiter mit Methylorange auf rosa titriert. $Na_2S + Na_2SO_3$ werden aus 20 ccm der Lsg. nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Titration mit $^1/_{10}$ n-Jodlsg. und Stärke rasch auf blau bestimmt. Zur Bestimmung von Na_2SO_3 werden 100 ccm der Lsg. mit alkalischer Zn-Lsg. zur Ausfällung des Na_2S gefällt, das Ganze auf 250 ccm gebracht, 50 ccm des Filtrats mit Essigsäure angesäuert und mit $^1/_{10}$ n-Jodlsg. und Stärke auf blau titriert. Na_2SiO_3 bestimmt man durch Eindampfen von 20 ccm der Lsg. mit HCl und Abscheidung der SiO_2 durch Glühen; 1 g SiO_2 entspricht 2,033 g Na_2SiO_3. Na_2SO_4, wird durch Fällung mit $BaCl_2$ aus dem salzsauren Filtrat von der SiO_2 bestimmt. Dies fällt genau nur dann aus, wenn beim Ansäuern mit HCl eine Oxydation des Sulfids und Sulfits vermieden wurde. Ein Vergleich dieser Methode mit der Kirchnerschen wird durch folgende Zahlen ermöglicht:

	Richtige Methode Proz.	Kirchners Methode Proz.
Na_2CO_3	36,72	31,76
Na_2SiO_3	14,20	14,20
NaOH	8,39	12,24
Na_2S	15,54	15,54
Na_2SO_3	0,25	0,25
Na_2SO_4	3,26	3,26
Unlösliches	10,82	10,82

Tl.

G. Bodländer und P. Breull. Beiträge zur Theorie technischer Prozesse. I. Die Bildung des Natriumbicarbonats[1]). — Aus den Gleichungen für den Ammoniaksodaprozeß: $2NaCl + 2NH_3 + 2CO_2 + 2H_2O = 2NaHCO_3 + 2NH_4Cl$, $CaCO_3 = CaO + CO_2$ und $CaO + 2NH_4Cl = CaCl_2 + 2NH_3 + H_2O$ läßt sich das Gesamtergebnis durch folgende Schlußgleichung veranschaulichen: $2NaCl + CaCO_3 + CO_2 + H_2O = 2NaHCO_3 + CaCl_2$. Im Reagenzglas dagegen findet geradezu der umgekehrte Verlauf der Rk. statt, und da dieser von selbst verläuft, muß er freie Energie liefern, während seine in der Fabrikation erfolgende Umkehrung der Zufuhr von Energie von außen bedarf. Dies scheint der Tatsache zu widersprechen, daß bei der Bildung des $NaHCO_3$ Wärme entsteht. Man sollte erwarten, daß die Bildung von selbst erfolgt, wenn eben die Wärmetönung einer Rk. ein Maß ihrer freien Energie wäre. Das ist nicht der Fall, und es ist daher notwendig, die freie Energie technischer Prozesse genauer zu messen als durch Wärmetönung. — Ebenso erfolgt die Rk. HCl (0,12 n) + $NaHCO_3$ (fest) = NaCl (fest) + H_2O (fl.) + CO_2 (Gas bei 760 mm Druck) unter Abgabe von freier Energie, ob-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 381—390 u. 405—413 (1901).

wohl sie Wärme (— 4020 cal.) bindet. Wäre die Wärmetönung ein Maß der freien Energie, so müßte die Rk. bei gewöhnlichem Druck umgekehrt verlaufen. Dies ist nicht der Fall und würde erst eintreten, wenn man den Druck auf 3,3 Millionen atm. brächte. Die Berechnung dieser Zahl beruht auf der Kenntnis der Dissoziation der Kohlensäure in HCO_3- und H-Ionen, ihrer Löslichkeit in W. und der Löslichkeit des $NaHCO_3$ in Kochsalzlsgg. verschiedenen Gehaltes, welche von den Vff. experimentell bestimmt und aus den Nernstschen Gesetzen der Löslichkeitserniedrigung errechnet wurde; für verd. Kochsalzlsgg. stimmt die Löslichkeitserniedrigung mit der berechneten überein, bei konz. Lsgg. ist sie weit größer als diese. Die Löslichkeit des gesamten Bicarbonats in konz. Kochsalzlsgg. ist viel geringer als die des undissoziierten Anteiles in der rein wäss. Lsg. des Bicarbonats. Hierbei also beeinflussen Fremdkörper das Lösungsmittel auf noch nicht aufgeklärte Weise, während die Ionen in solchen Lsgg. zum Teil eine stärkere Wirkung ausüben, d. h. daß ihre aktive Masse größer ist als ihre Konz. Wahrscheinlich ist die aktive Masse der HCO_3-Ionen in einer mit $NaHCO_3$ und NaCl gesättigten Lsg. so groß, wie in einer rein wäss. 0,2 n-Lsg., obwohl die Gesamtkonz. des Bicarbonats nur 0,12 n ist. Ebenso ist die aktive Masse der H-Ionen in einer für HCl 0,12 n, für NaCl gesättigten Lsg. ebenso groß wie ihre aktive Masse in einer rein wäss. 0,2 n-HCl. — Aus dem oben angegebenen Druck der CO_2, um aus gesättigter NaCl-Lsg. festes $NaHCO_3$ zu fällen, kann die mechanische Arbeit für die Rk. $CO_2 + NaCl + H_2O = NaHCO_3 + HCl$ berechnet werden; sie beträgt für das g-Mol. 49,6 Pferdekraftsekunden. Dieselbe Arbeit kann aus der EMK berechnet werden, welche ein galvanisches Element haben müßte, um diese Rk. zu erzeugen; man erhält als Spannung den theoretischen Wert 0,3779 — 0,058 log C_{CO_2}, wobei C_{CO_2} den Druck der CO_2 in Atmosphären bedeutet, und somit ein realisierbares Element, welches nach dem Schema: —Pt, platiniert | Gemisch von H_2 und CO_2 | HCl, 0,12 n in gesättigter NaCl-Lsg. | Lsg., gesättigt mit NaCl und $NaHCO_3$ | Gemisch aus H_2 und CO_2 | Pt, platiniert— aufzubauen ist. Seine EMK beträgt bei $^1/_2$ atm. CO_2-Druck 0,3985 Volt, während der theoretische Wert für diesen Fall 0,3953 beträgt. — Obgleich das Element elektrische Energie liefert, erfolgt der chemische Vorgang außerhalb desselben unter Aufnahme von Wärme. Noch mehr Wärme muß es aufnehmen, während es nach außen elektrische Energie abgibt. Aus der Wärmetönung und der EMK läßt sich nach Helmholtz der Temperaturkoëffizient der EMK berechnen; er beträgt 0,001925, der Versuch ergab 0,00205. Je höher die Temperatur, um so größer die freie Energie der Einw. von HCl auf Bicarbonat. Die freie Bildungsenergie des $NaHCO_3$ beträgt 850290 Joule, während das Äquivalent der Bildungswärme 962000 Joule beträgt. *Tl.*

J. König. Bestimmung des Wassers in Gemischen von organischen Stoffen und Natriumbicarbonat[1]). — Da $NaHCO_3$ schon beim Trocknen auf 105° erhebliche Mengen CO_2 verliert, kann sein Wassergehalt nicht durch den Gewichtsverlust festgestellt werden. In mineralischen Gemischen bestimmt man dann das W. durch Überleiten von trockener

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 4, 448—449.

Luft über die im Verbrennungsrohr erhitzte Substanz und Durchleiten durch ein Rohr mit $CaCl_2$. Zur Bestimmung des W. in Gemischen mit organischen Stoffen, die nur auf 100 bis 110° erhitzt werden dürfen, wird nach demselben Prinzip verfahren, nur hat der Vf. als Heizquelle einen Glycerin-Trockenkasten konstruiert. Derselbe ist horizontal von vier Zinkrohren durchsetzt; in diese werden die Glasröhren mit der zu untersuchenden Substanz und vorn ausgezogen geschoben. — Gemische von Saccharin und $NaHCO_3$, die bei 105 bis 110° Gewichtsverluste von 4,82 bis 17,02 und 5,58 Proz. zeigten, enthielten, nach der Methode des Vfs. untersucht, nur 0,65 bis 0,70 und 0,61 Proz. W. *Tl.*

Kalium.

C. Reichard. Über den Nachweis des Kaliums durch pikrinsaures Natron unter Berücksichtigung der übrigen Alkalimetalle, des Thalliums und des Ammoniaks[1]). — Vf. bespricht gewisse Analogien der Alkaloide mit dem Kaliumhydroxyd, so ihre Fällbarkeit durch $PtCl_4$ und namentlich durch Pikrinsäure, und empfiehlt letztere zum Nachweis von K. Als Reagens dient eine kalt gesättigte Lsg. von pikrinsaurem Na. Die Grenze der Empfindlichkeit ist dadurch gezogen, daß 1 Tl. Kaliumpikrat in 260 Tln. W. bei 15° l. ist. Es reagieren meist erst 2%ige Lsgg., bei größeren Verdünnungen entsteht kein Niederschlag. Es wurde so die Fällbarkeit der Haloidsalze und der Sauerstoffsalze des Kaliums untersucht. Da Ammoniumsalze ebenfalls, wenn auch langsamer, gefällt werden, sind sie vorher zu entfernen. Lithium- und Natriumsalze stören nicht, Na_2CO_3 ist aber vorher durch HCl in NaCl zu verwandeln. Rubidium und Calcium bilden noch unlöslichere Pikrate. Thallium gibt in 0,5%igen Lsgg. hellgelbe gallertartige Fällungen von äußerst zarten Kristallnadeln. *Tl.*

C. Reichard. Über die quantitative Bestimmung des Kaliums durch Pikrinsäure[2]). — (Vgl. vorstehendes Ref.) Vf. teilt seine Versuche mit, um die von ihm beschriebene qualitative Bestimmungsmethode in eine quantitative umzuändern. Die Fällung, bei welcher keine Rubidium-, Cäsium- und Ammoniumsalze zugegen sein dürfen, geschieht heiß in runden Porzellanschalen durch eine kalt gesättigte Lsg. von Natriumpikrat, wodurch sich das Kaliumpikrat gut zusammenballt. Man läßt erkalten, dekantiert vorsichtig ab, wäscht die sich gut absetzenden Kristalle mit kaltem W. kubikcentimeterweise durch Dekantation gut aus, trocknet 1 Stde. bei 80° und wägt mit der Schale. Die Dekantation geschieht durch ein Filter; daran haftende Kristalle von Kaliumpikrat lassen sich nach dem Trocknen mit einem Haarpinsel leicht und quantitativ auf die Schale bringen. In Anbetracht der drei mitgeteilten Analysenergebnisse: 98,72, 95,13 und 95,18 Proz. der angewendeten K-Menge dürfte diese Methode nicht gerade zu weiterem Gebrauch verlocken. *Tl.*

O. Schumm. Beitrag zur Kaliumbestimmung[3]). — Vf. hat sich zur Kontrolle von Kaliumbestimmungen bei der Ausführung von Blut-

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 40, 377—384. — [2]) Chemikerzeit. 25, 1151—1154. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 40, 385—389.

analysen der Classenschen Methode[1]) bedient, nach welcher man aus dem erhaltenen Kaliumplatinchlorid das Platin elektrolytisch abscheidet. Durch Innehaltung der gegebenen Vorschrift, nach welcher eine 60 bis 65° warme Lsg. mit einem Strom von 0,05 Amp. und 1,2 Volt 4 bis 5 Stdn. lang elektrolysiert wird, erhält man sehr gute Resultate. Die Ausfällung des K_2PtCl_6 geschieht wie gewöhnlich, das Waschen mit A.-Ä. Danach wird das K_2PtCl_6 getrocknet, gewogen und mit heißem W. in der zur Elektrolyse dienenden Platinschale gelöst, nach Zusatz von 2 Vol.-Proz. verd. H_2SO_4 wird elektrolysiert. Anstatt eines Papierfilters kann gut ein Gooch-Tiegel mit Platinschwammfilter benutzt werden. Zur Berechnung dient nicht der Freseniussche Faktor, sondern bei Ausfällung sehr geringer Mengen Pt der Faktor 0,76689, bei etwa 0,2 g Pt der Faktor 0,764595. *Tl.*

F. H. van Leent. Über die Abscheidung und Bestimmung von kleinen Mengen Kalium in Salzgemischen[2]). — Zur Bestimmung von kleinen Mengen Kalium, namentlich in Ggw. großer Na-Mengen, hat Biilmann[3]) die Methode de Konincks mittels Natriumkobaltnitrit empfohlen. Wenn auch der Niederschlag von *Kaliumkobaltnitrit* keine konstante Zus. besitzt, so ist doch auch nach Gilbert[4]) die Fällung des K eine vollständige. Als Fällungsmittel benutzt der Vf. eine Lsg. von 9,58 g kristallisiertem $CoCl_2$ und 25 ccm Eisessig zu 500 ccm und eine Lsg. von 90 g $NaNO_2$ zu 500 ccm Fl., Lsgg., welche getrennt aufgehoben und vor dem Gebrauch zu gleichen Teilen gemischt werden. Die braune Fällung des K wird 6 bis 7 Stdn. bei 40 bis 50° und die Nacht über kalt stehen gelassen. Der sich gut absetzende gelbe Niederschlag wird erst mit dem Reagens, dann mit 80%igem A. ausgewaschen. Das Filtrat, mit mehr Fällungsmittel versetzt, gab, längere Zeit auf 40 bis 50° erwärmt, niemals eine Nachfällung. Die weitere Bestimmung des K geschieht entweder besser als $KClO_4$, oder als K_2PtCl_6. Im ersten Falle wird der getrocknete Niederschlag in eine Porzellanschale gebracht, mit etwas W. und 5 ccm 26%iger HCl versetzt; dazu kommt der wäss. Auszug des in einem Pt-Tiegel veraschten Filters. Man dampft ein und wiederholt dies nochmals mit verd. HCl. Dann wird W. und 7 bis 10 ccm 18%ige $HClO_4$ zugesetzt, eingedampft, bis weiße Nebel von $HClO_4$ auftreten und die blaue Farbe in Rot übergegangen ist. Die erhaltenen Perchlorate werden nach Wense[5]) mit 10 ccm 96%igem A. und 0,2 Proz. $HClO_4$ verrieben, filtriert und das $KClO_4$ erst mit dem gleichen Gemisch von $HClO_4$ und A., dann mit einer Mischung gleicher Teile A. und Ä. bis zum Verschwinden der sauren Rk. ausgewaschen. Das Filtrat wird bei 120 bis 130° getrocknet. — Behufs Anwendung der Platinchloridmethode wird der Niederschlag im Pt-Tiegel verascht, mit W. ausgelaugt, filtriert und mit W., welches etwas NaCl enthält, ausgewaschen. Der Zusatz von NaCl verhindert das Durchgehen von Kobaltoxyd durchs Filter. Die erhaltene Nitritlsg. wird mit 6 ccm HCl 2 mal eingedampft, mit W. aufgenommen, nach Zusatz von $PtCl_4$ zur

[1]) A. Classen, Analyse durch Elektrolyse, 4. Aufl., 1897, S. 193, 201, 241. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. **40**, 569—573. — [3]) Daselbst **39**, 284; vgl. JB. f. 1900, S. 373. — [4]) Inaugural-Dissertation. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, S. 691; vgl. JB. f. 1891, S. 2465.

Sirupkonsistenz eingeengt und mit 20 ccm 90%igem A. angerieben. Das K_2PtCl_6 wird bei 120 bis 130° getrocknet. Die angeführten Zahlen zeigen gute Übereinstimmung. *Tl.*

Carlo Montanari. Bestimmung des Kaliums mittels Überchlorsäure bei Handelsanalysen [1]). — Man erhält das Reagens in etwa 80 Proz. Ausbeute, wenn 100 g käufliches $NaClO_4$ mit 150 g reiner konz. HCl unter Schütteln behandelt, durch Glaswolle filtriert, mit etwas konz. HCl nachgewaschen und zur Entfernung der HCl eingedampft werden. Die filtrierte Fl. stellt eine ziemlich konz. Lsg. der $HClO_4$ oder ihres Hydrats $HClO_4 . 2 H_2O$ dar. Kaliumsalze werden nach dem Abrauchen der Ammoniumsalze in gewöhnlicher Weise gelöst und davon eine 0,5 g des Salzes entsprechende Menge mit HCl angesäuert. Man fällt heiß mit konz. $BaCl_2$-Lsg., filtriert, wäscht mit heißem W., dampft ein, verd. mit 15 bis 20 ccm sd. W. und setzt heiß 1 ccm des Reagens hinzu. Man dampft nochmals mit W. zur Entfernung aller flüchtigen Säuren zur Sirupdicke ein, fügt nach dem Abkühlen 20 ccm 95%igen A. mit etwas Überchlorsäure hinzu, filtriert nach einigen Stunden durch einen Gooch-Tiegel, wäscht mit gleichem, zum Schluß mit reinem A. Der Tiegel wird bei 120 bis 130° getrocknet, gewogen, mit heißem W. ausgewaschen, nochmals getrocknet und gewogen. Die Differenz ist $KClO_4$. Die mittels des Faktors 0,3402 auf K_2O berechneten Analysen sind im Mittel um 0,258 Proz. niedriger als die mit $PtCl_4$ erhaltenen Werte, was von der nicht absoluten Unlöslichkeit des $KClO_4$ selbst in A. herrührt. Der Fehler beträgt unter den obigen Bedingungen im Mittel 0,0013 g K_2O und kann durch Berücksichtigung dieser Korrektur ausgeglichen werden. Am Schluß sind Beleganalysen angeführt auch bei Anwendung der Methode auf kalireiche Düngemittel. *Tl.*

Zöpfchen. Über Verwendung von Gooch-Tiegeln zur Kaliumbestimmung mittels Platinchlorids [2]). — Um die Unannehmlichkeiten des Arbeitens mit einem gewogenen Filter zu umgehen, verwendet der Vf. zur Filtration des Kaliumplatinchlorids Gooch-Tiegel seit längerer Zeit mit gutem Erfolg und macht besonders darauf aufmerksam, weil weder Fresenius (Quantitative Analyse), noch Pfeiffer (Handbuch der Kali-Industrie), noch die offizielle „Zusammenstellung der in der Staßfurter Kali-Industrie gebräuchlichen Untersuchungsmethoden“ die Methode erwähnen. *Tl.*

Salzbergwerk Neu-Staßfurt in Neu-Staßfurt bei Staßfurt. Verfahren zur Gewinnung gereinigten Kalihydrats aus einer chlorkaliumhaltigen Kalihydratlösung. [D. R.-P. Nr. 117748] [3]). — Reines KOH wird erhalten, wenn man eine 50%ige KOH-Lsg. eindampft, bei 60° kristallisieren läßt und die ausgeschiedenen KOH-Kristalle bei einer über 35° liegenden Temperatur von der KCl-haltigen Mutterlauge trennt. *Gthr.*

de Forcrand. Thermochemische Untersuchung der festen Kalihydrate [4]). — Außer den Verbb. KOH und $KOH + 2 H_2O$ bestehen noch

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 33, 454—462; Ref. Chem. Centr. 72, I, 203—204. [2]) Chemikerzeit. 25, 726. — [3]) Patentbl. 22, 288. — [4]) Compt. rend. 133, 157—159.

die beiden Hydrate $KOH + 0{,}5\,H_2O$ und $KOH + H_2O$. Die Bindungswärme von $0{,}5\,H_2O$ (flüssig) an KOH (fest) beträgt + 6,30 Cal. = + 12,60 Cal. für 1 Mol., die des zweiten Halb-Mol. zur Bildung von $KOH + H_2O$ dagegen nur + 3,15 Cal. = + 6,30 Cal. für das Mol., die eines weiteren Mol. H_2O zu $KOH + 2\,H_2O$ beträgt + 3,04 Cal. Die drei Werte + 12,60, + 6,30 und + 3,04 stehen im Verhältnis von 4 : 2 : 1. Diese Tatsachen erklären, weshalb ein Ätzkali, welches zur Absorption von W. Verwendung finden soll, am besten der Verb. KOH entspricht. Handelssorten, welche sich in ihrer Zus. der Formel $KOH + 2\,H_2O$ nähern, sind sehr unzureichende Trockenmittel. Es scheint, daß die ersten absorbierten Teile W. (bis zu $0{,}25\,H_2O$) etwas weniger Wärme entwickeln als die folgenden (bis zu $0{,}5\,H_2O$). *Tl.*

Carl Przibylla in Vienenburg. Verfahren zur Beseitigung der bei Verarbeitung von Mineralien (Kalisalzen) entstehenden Abfallaugen. [D. R.-P. Nr. 123 289][1]. — Die *Abfallaugen* leitet man in solche beim Bergwerksbetriebe gebildete Hohlräume, deren Wände aus Salzen bestehen, für welche die Laugen gesättigt sind. Es kommen je nach Beschaffenheit der Laugen die Hohlräume in dem sogenannten älteren *Steinsalz*, als auch im *Kalisalzlager* hierbei in Betracht. *Gthr.*

J. G. A. Rhodin. Darstellung löslicher Kaliumsalze aus Kalifeldspat [Orthoklas][2]. — Alle bisher vorgeschlagenen und zum Teil patentierten Methoden, aus dem Orthoklas lösliche Kaliumsalze zu gewinnen, sind viel zu kostspielig oder unrentabel, um praktischen Wert zu haben. Der Vf. erreicht diesen Zweck durch folgendes Verfahren: Man mischt 53 Tle. gelöschten Kalk und 40 Tle. Steinsalz mit 100 Tln. des fein gepulverten Feldspats zusammen und erhitzt das Gemisch 1 Stde. lang auf 900°. Dadurch sind dann 80 bis 90 Proz. des im Orthoklas enthaltenen K in KCl übergeführt. Kalk allein und Steinsalz allein wirken auf Feldspat bei der angewandten Temperatur so gut wie nicht ein. Es scheint sich zunächst aus dem Kalk und den Bestandteilen des Feldspats ein zeolithartiges Zwischenprod. zu bilden, wobei das NaCl als halbflüchtiges Flußmittel wirkt, dann tritt bei weiterem Erhitzen das NaCl mit dem Zeolith in Rk., wobei das Na an Stelle des K in den Zeolith eintritt und KCl gebildet wird. — Es ist zweckmäßig, die obigen Mengenverhältnisse innezuhalten, da sonst die Ausbeute an KCl stark beeinträchtigt wird. Nach dem Auslaugen der l. Salze verbleibt ein Rückstand, welcher ein für die Glasfabrikation sehr geeignetes Material abgibt. *Tl.*

William H. Sodeau. Die Zersetzung von Chloraten. Teil IV. Die vermutete mechanische Erleichterung der Zersetzung des Kaliumchlorats[3]. — Nach Veley soll die Zers. des $KClO_3$ durch chemisch unwirksame Körper beschleunigt werden, er hatte bei einem einzigen Versuch durch Zusatz von 1 Proz. $BaSO_4$ zum $KClO_3$ dessen Zers. um 500 Proz. vergrößert; der Vf. hat bei Wiederholung des Versuchs ein Anwachsen der Zers. um nur 16 Proz. bestätigen können, und dies erklärt sich aus der Bildung von $Ba(ClO_3)_2$ durch doppelte Umsetzung. Die angenommene Erleichterung in der Zers. des $KClO_3$ durch chemisch

[1]) Patentbl. 22, 1304. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 20, 439—440. — [3]) Chem. Soc. J. 79, 939—943.

indifferente feste Substanzen genügt, wenn sie überhaupt existiert, nicht, um auch nur einen kleinen Teil der Einw. der Oxyde von Mn, Fe, Co, Ni und Cu zu erklären. Diese Einw. scheint rein chemisch vor sich zu gehen. *Tl.*

Hugo Ditz. Über die Bestimmung des Chlorats in den elektrolytischen Bleichlaugen und in den Laugen aus den Absorptionsgefäßen bei der Darstellung des Kaliumchlorats[1]. — Vf. hat die von ihm und Knöpfelmacher[2] veröffentlichte Methode, die schließlich auf der Titration von frei gemachtem J mittels $Na_2S_2O_3$ beruht, noch bedeutend vereinfacht und zu weiterer Anwendung fähig gemacht. Der Vf. hat festgestellt, daß die Zers. nicht, wie früher angegeben, 1 Stde. erfordert, sondern schon in ganz kurzer Zeit beendet ist, er empfiehlt eine Wartezeit von 5 Min. Die zu einer Bestimmung verwendete Laugenmenge soll bei der Untersuchung von Chloratlaugen etwa 0,1 g Chlorat, als $KClO_3$ berechnet, enthalten. Soll die Menge des Chlorats in einem Gemisch von Chlorat und Hypochlorit ermittelt werden, so ist die Laugenmenge so zu wählen, daß der Gesamtverbrauch an $^1/_{10}$ n-$Na_2S_2O_3$-Lsg. 40 bis 50 ccm beträgt. Beträgt das Vol. der verwendeten Laugenmenge nur bis 25 ccm, so werden 50 ccm konz. HCl zum Ansäuern verwendet; bei sehr verd. Laugen muß entsprechend mehr Säure verwendet werden. Die abgemessene Lauge wird mit 10 ccm einer 10%igen KBr-Lsg. in den App. (im Orginal abgebildet) gebracht und, nachdem das Absorptionsgefäß mit 5%iger KJ-Lsg. beschickt worden ist, die notwendige Menge KCl, nach 5 Min. dann 500 bis 600 ccm W. und 20 ccm der 5%igen KJ-Lsg. zufließen gelassen. Nach dem Umschütteln wird der Inhalt des Absorptionsgefäßes in den App. zurückgedrückt und nachgewaschen. Das ausgeschiedene J wird mit $^1/_{10}$ n-$Na_2S_2O_3$-Lsg. titriert. Die Berechnung ist erläutert. Bei Anwendung des Verfahrens zur Bestimmung des Chlorats in den Laugen aus den Absorptionsgefäßen kann die Fl. nach dem Verjagen des Cl noch warm in den App. gebracht und die Bestimmung sogleich ausgeführt werden. — Der beschriebene App. ist von Kaehler und Martini, Berlin, zu beziehen. *Tl.*

Alois Seitz. Über eine seltene Verunreinigung des Jodkalis mit einem Teerfarbstoff[3]. — In einem käuflichen kristallisierten *Jodkalium* konstatierte Vf. die Ggw. eines Farbstoffs, welcher der Fluoresceïngruppe angehörte und von einer zufälligen Verunreinigung herzurühren scheint. *Tr.*

H. M. Dawson. Über die Natur der Polyjodide und ihre Dissoziation in wässeriger Lösung[4]. — Jakowkin[5] hatte durch Verteilungsversuche mit CS_2 befriedigende KK. für das Gleichgewicht $KJ + J_2 \rightleftarrows KJ_3$ für nicht zu große Jodkonzz. gefunden. Bei genauerer Untersuchung muß man folgende elektrolytische Dissoziationen mit in Betracht ziehen: 1. $KJ_3 \rightleftarrows K^+ + J_3^-$, 2. $KJ \rightleftarrows K^+ + J^-$, 3. $J_3^- \rightleftarrows J^- + J_2$; es gelingt aber nach unseren jetzigen Kenntnissen nicht, die Werte

[1] Chemikerzeit. 25, 726—728. — [2] Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 1195 u. 1215; vgl. JB. f. 1899, S. 404. — [3] Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. 39, 691—692. — [4] Chem. Soc. J. 79, 238—247. — [5] Zeitschr. physik. Chem. 13, 539; JB. f. 1894, S. 394; Zeitschr. physik. Chem. 20, 19; JB. f. 1896, S. 124.

dieser Gleichgewichte zu ermitteln. Wenn wir jedoch annehmen, daß K von 1. gleich K von 2. ist, so reduziert sich die K von Formel 1. auf die von Jakowkin ermittelte K. Vf. bestätigt diese Annahme durch erneute Prüfung von Jakowkins Gleichgewicht bei 13,5° und erhält gute Konstanz. Entsprechende Versuche bestätigen die Gleichheit der KK. von HJ und HJ_3. HJ_3 gehört also zu den starken Säuren. Die Befunde des Vfs. stehen in Einklang mit der Abegg-Bodländerschen Theorie. *Ba.*

W. Meyerhoffer und F. G. Cottrell. Über ein saures Tripelsalz[1]). — Es wurde versucht, *Langbeinit*, $K_2SO_4 . 2 MgSO_4$, aus saurer Lsg. durch Zusatz von HNO_3, HCl oder H_2SO_4 zu Lsgg. von K_2SO_4 und $MgSO_4$ darzustellen. Oberhalb einer gewissen Säurekonz. kristallisierte dabei das bisher unbekannte Salz $KHMg(SO_4)_2 . 2 H_2O$ (Mol.-Gew. = 292,68) aus. Dieses *Hydrolangbeinitsulfatdihydrat* erhält man durch Auflösen von 30 g Leonit ($MgSO_4 . K_2SO_4 . 4 H_2O$) in 57 g 80%iger HNO_3 bei Zimmertemperatur; das Salz scheidet sich in größerer Menge ab, wird abfiltriert, 2 mal mit A. und mit Ä. gewaschen und bei 60° getrocknet. Es bildet klare, prismatische, doppelbrechende Kristalle, die durch W. unter Schönitbildung ($MgSO_4 . K_2SO_4 . 6 H_2O$) zers. werden. Das Existenzgebiet des Salzes liegt sicher zwischen Zimmertemperatur und 80°. Die Lsg., die bei 25° durch Zusammenbringen von 30 g des Salzes mit 5 ccm W. entsteht, hat die Zus. 100 H_2O, 4,8 $MgSO_4$, 1,6 K_2SO_4 und 3,2 H_2SO_4 und kann als Mutterlauge zur Darst. des Körpers dienen. Der Bodenkörper ist $KHMg(SO_4)_2 + MgK_2(SO_4)_2 . 6 H_2O$. *Tl.*

M. Goldschmidt in Charlottenburg. Verfahren zur Darstellung von Kaliumbicarbonat. [D. R.-P. Nr. 115 988][2]). — Zur Darst. von $KHCO_3$ aus K_2CO_3 und CO_2 verwendet man zweckmäßig K_2CO_3 in Form seines Monohydrats. *Gthr.*

F. P. Treadwell. Die Anwendung des Kaliumpercarbonats als Ersatz für Wasserstoffperoxyd[3]). — Das *Kaliumpercarbonat* erhält man von der „Aluminium-Gesellschaft" in Neuhausen (Schweiz) in großer Reinheit. Da es sich in trockenem Zustande unbegrenzt lange aufbewahren läßt, hat man damit ein bequemes Mittel, um jederzeit eine Lsg. von H_2O_2 zu bereiten, indem man es in verd. kalte Säure einträgt. Dabei entweicht CO_2, und die Lsg. enthält den gesamten aktiven O des Percarbonats als H_2O_2: $K_2C_2O_6 + 2 H_2SO_4 = 2 KHSO_4 + 2 CO_2 + H_2O_2$. Die so erhaltene Lsg. eignet sich ausgezeichnet zum qualitativen Nachweis von Ti, Vd, Cr, Ce und zur Oxydation von Ferrosalzen. — Auch als Ersatz von alkalischer H_2O_2-Lsg. kann $K_2C_2O_6$ in vielen Fällen gut verwendet werden. So lassen sich H_2S, Sulfide und Sulfosalze leicht zu H_2SO_4, Mn-, Ni- und Co-Salze zu höheren Oxyden, Chromisalze zu Chromaten oxydieren. Es kann auch zu Reduktionen verwendet werden, so werden Hypochlorite und -jodite glatt zu Chloriden bzw. Jodiden red. — Dieses Reagens ist daher jedem Laboratorium zu empfehlen. Die Handelsware ist etwa 80%ig und enthält nur geringe Mengen Chlorid und Sulfat als Verunreinigungen. *Tl.*

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 27, 442—444. — [2]) Patentbl. 22, 3. — [3]) Chemikerzeit. 25, 1008.

Rubidium. Cäsium. Thallium.

Philip E. Browning. Die Bestimmung von Cäsium und Rubidium als Hydrosulfat und von Kalium und Natrium als Pyrosulfat[1]). — Der Vf. zeigt durch Versuche an reinen Cs-Salzen, daß man durch Einhalten einer Temperatur von 250 bis 270° das Cs ziemlich sicher in $CsHSO_4$ überführen kann, obwohl es die Tendenz hat, etwas mehr als die erforderliche Menge H_2SO_4 zurückzuhalten. Zur Kontrolle wurde das saure Sulfat durch Befeuchten mit NH_3 und Glühen bis zur Gew.-Konstanz in das neutrale Salz übergeführt. Ebenso gelingt die Bestimmung des Rb als $RbHSO_4$; dies Salz hat keinerlei Tendenz, H_2SO_4 zurückzuhalten. — Bei gleicher Behandlung gehen K- und Na-Salze in die Pyrosulfate der Formel $R_2S_2O_7$ über, welche durch stärkeres Erhitzen in die neutralen Salze verwandelt werden können. Unter gleichen Bedingungen gibt Li weder Hydrosulfate noch Pyrosulfate. *Tl.*

H. L. Wells und F. J. Metzger. Über die sauren Nitrate[2]). — Ditte[3]) beschreibt unter anderen auch die beiden *sauren Nitrate* des *Rubidiums* und *Thalliums:* $2RbNO_3.5HNO_3$ und $TlNO_3.3HNO_3$. Diese Formeln entsprechen nicht der wirklichen Zus. Die Vff. haben analoge Versuche angestellt und einfach und zweifach saure Salze erhalten. Durch Sättigen von HNO_3 der D. 1,42 mit den normalen Nitraten bei gelinder Wärme und nachherigem Abkühlen erhält man $RbNO_3.HNO_3$ und $CsNO_3.HNO_3$ in Form von kleinen, farblosen, anscheinend parallel angeordneten Oktaëdern; vom K und Tl konnten so nur die normalen Salze erhalten werden. — Die zweifach sauren Nitrate $KNO_3.2HNO_3$; $RbNO_3.2HNO_3$, farblose Nadeln, Smp. 39 bis 46°; $TlNO_3.2HNO_3$, farblose Nadeln; $CsNO_3.2HNO_3$, farblose dünne Platten, Smp. 32 bis 36°, entstehen durch Abkühlung einer mit den normalen Nitraten gesättigten HNO_3 der D. 1,50 unter 0°. Das *Thalliumsalz* schm. unterhalb der gewöhnlichen Temperatur. — Alle diese sauren Nitrate geben bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft HNO_3 ab; die einfach sauren Salze sind indessen viel beständiger, als die zweifach sauren. *Tl.*

Eduard v. Berg. Über Phosphate des Rubidiums und Cäsiums[4]). — Diese Phosphate sind mit Ausnahme des von Erdmann und Köthner[5]) dargestellten Rubidiummagnesiumphosphats $RbMgPO_4$, unbekannt. Der Vf. gewann die primären, sekundären und tertiären Phosphate durch Einw. berechneter Mengen wäss. Lsgg. von Phosphorsäure auf solche der Hydroxyde oder Carbonate der beiden Metalle. — Die W.-Bestimmungen erfolgten durch vorsichtiges Glühen; Rb und Cs wurden als Sulfate oder als Doppelsalze mit $PtCl_4$ bestimmt, nachdem vorher die Phosphorsäure durch Behandlung mit $AgNO_3$ und bei den sauren Salzen außerdem noch durch Digestion mit Ag_2CO_3 entfernt worden war. Die Bestimmung der Phosphorsäure geschah durch Fällung mit Magnesiamischung und in den Fällen, wo der Niederschlag von Ammonium-

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 29, 140—144; Sill. Amer. J. [4] 12, 301—304. — [2]) Amer. Chem. J. 26, 271—275. — [3]) Ann. chim. phys. [5] 18, 320; JB. f. 1879, S. 221. — [4]) Ber. 34, 4181—4185. — [5]) Ann. Chem. 294, 72; JB. f. 1896, S. 507.

magnesiumphosphat nicht frei von Alkali zu erhalten war, besonders beim Trirubidiumphosphat, mit molybdänsaurem Ammonium. Der manchmal beträchtliche Rb-Gehalt erklärt sich durch die Analogie der Rb- und der NH_4-Salze. *Primäres Rubidiumphosphat*, RbH_2PO_4, farblose, gut ausgebildete vierseitige Prismen; sll. in W., woraus A. es als weißen voluminösen kristallinischen Niederschlag fällt; reagiert sauer auf Lackmus. — *Sekundäres Rubidiumphosphat*, $Rb_2HPO_4 . H_2O$, erhält man beim Eindunsten der wäss. Lsg. nur als Sirup, welcher mit konz. NH_3-Fl. einen noch nicht untersuchten Niederschlag liefert. Dieser verliert im Vakuum über H_2SO_4 mit der Zeit alles NH_3 und hinterläßt $Rb_2HPO_4 + 1 H_2O$ als undeutliche, hygroskopische Kristallkörner, sll. in W., fast unl. in A., die wäss. Lsg. reagiert alkalisch. — *Tertiäres Rubidiumphosphat*, $Rb_3PO_4 . 4 H_2O$, farblose, undeutliche, kurze, derbe Prismen, sehr hygroskopisch, wäss. Lsg. reagiert stark alkalisch. — *Rubidiummetaphosphat*, $RbPO_3$, aus dem primären Salz durch Glühen, weißes, schwer schmelzbares Pulver, in W. l. zum Unterschied von den entsprechenden Salzen des K und Na; Lsg. reagiert neutral. — *Rubidiumpyrophosphat*, $Rb_4P_2O_7$, durch Glühen aus dem sekundären Salz, weiße, sehr hygroskopische Schmelze, wäss. Lsg. reagiert neutral. — *Primäres Cäsiumphosphat*, CsH_2PO_4, farblose, tafelförmige, glasglänzende Kristalle, ll. in W. mit stark saurer Rk. — *Sekundäres Cäsiumphosphat*, $Cs_2HPO_4 . H_2O$, weiße, mikrokristallinische Masse; im Gegensatz zur Rb-Verb. ist die wäss. Lsg. durch NH_3 nicht fällbar; sll. in W. — *Tertiäres Cäsiumphosphat*, $Cs_3PO_4 . 5 H_2O$, sehr kleine, weiße Kristalle, ll. in W., zerfließt an der Luft, reagiert alkalisch. — *Cäsiummetaphosphat*, $CsPO_3$, durch Glühen aus dem primären Salz, weiße, grobkörnige, sehr schwer schmelzbare Masse, in W. mit schwach saurer Rk. l. — *Cäsiumpyrophosphat*, $Cs_4P_2O_7$, durch Glühen aus dem sekundären Salz, äußerst hygroskopische, weiße, glasige Masse; wäss. Lsg. reagiert alkalisch. *Tl.*

H. L. Wells. Über die Reinigung von Cäsiummaterial[1]). — Das Cs aus seinen Lsgg. als $2 CsCl . PbCl_4$ auszufällen, eignet sich gut, wenn nur geringe Mengen Cs niederzuschlagen sind; zur Fällung größerer Cs-Mengen empfiehlt der Vf. die Methode von Godeffroy, indem er aber die Lsgg. weniger salzsauer anwendet, als es die ursprüngliche Methode erheischt, mit dem Vorteil, Papierfilter verwenden zu können. Aus der salzsauren Cs-Lsg. fällt man zunächst durch Zusatz einer salzsauren Lsg. von $SbCl_3$ die Hauptmenge des Cs als $3 CsCl . 2 SbCl_3$ und gewinnt aus dem Filtrat nach der oben angegebenen Methode den Rest des Cs durch Zusatz von 2 bis 3 g $Pb(NO_3)_2$ pro Liter und Einleiten von Cl als $2 CsCl . PbCl_4 = Cs_2PbCl_6$. — Das Doppelsalz $3 CsCl . 2 SbCl_3$ zers. man am besten durch Kochen mit verd. NH_3; das so erhaltene Sb_2O_3 läßt sich gut filtrieren und auswaschen und kann, in HCl gelöst, zu weiteren Cs-Fällungen Verwendung finden. Bei der Zers. mit NH_3 in Lsg. gebliebene Spuren Sb fällt man, nachdem die Fl. durch Eindampfen etwas sauer geworden, durch H_2S. Nach dem Verjagen des H_2S dampft man das Filtrat mehrere Male mit konz. HNO_3 zur Zerstörung des NH_4Cl ein. Das $CsNO_3$ wird durch Erhitzen bis zum Schmelzen von der überschüssigen Säure befreit. $CsNO_3$ ist leichter in heißem W. l.

[1]) Amer. Chem. J. 26, 265—268.

als in kaltem und läßt sich daher gut durch Umkristallisieren reinigen. Aus ihm erhält man leicht Cs_2CO_3 durch Mischen mit 2 Tln. Oxalsäure, Anfeuchten mit W., durch Eindampfen zur Trockne und Schmelzen im Pt-Tiegel. — Zur Darst. von Material höchster Reinheit versetzt man 1 Tl. des Nitrats mit 1 Atom J und 10 Tln. HCl (1 : 1) fast bei Siedetemperatur, beim Abkühlen kristallisiert schönes, gelbes $CsCl_2J$ aus, welches leicht aus heißer HCl (1 : 1) umkristallisiert werden kann und beim Erhitzen in reines CsCl übergeht. *Tl.*

C. Chabrié. Über einige Verbindungen des Cäsiums[1]. — *Cäsiumbromid*, CsBr, durch Wechselzers. von $CsSO_4$ mit $BaBr_2$, kleine, undeutliche Kristalle. — *Cäsiumjodid*, CsJ, aus $CsSO_4$ und BaJ_2 und Einengen der Lsg. zuletzt über H_2SO_4, kubische Kristalle. — *Cäsiumfluoridfluorwasserstoff*, CsF.HF, durch Auflösen von $CsCO_3$ in HF und Konzentrieren der Lsg. zuletzt über CaO, lange hygroskopische Nadeln; glüht man dieselben schwach mit NH_4F, so erhält man kubische Kristalle von *Cäsiumfluorid*, CsF. — *Cäsiumchromat*, Cs_2CrO_4, aus Silberchromat und CsCl, lange, hellgelbe Nadeln, bis 100° beständig. — *Cäsiumdichromat*, $Cs_2Cr_2O_7$, kristallisiert in kleinen, glänzenden, hellroten Kristallen aus einer Lsg. von 100 Tln. Cäsiumchromat und 26 Tln. CrO_3. *Tl.*

C. Chabrié. Beitrag zur Kenntnis des Cäsiums[2]. — Der Aufschluß des Pollux geschieht durch Erhitzen des fein gepulverten und bei 130° getrockneten Minerals mit der 100fachen Menge HF bis zur fast völligen Auflösung, etwa 1 bis 2 Proz. bleiben ungelöst. Die weitere Verarbeitung auf Cs_2CO_3 ist die übliche. — *Cäsiumsulfit*, Cs_2SO_3, durch Einleiten von trockenem SO_2 in eine sd. Lsg. von 7 g Cs_2CO_3 in 200 ccm 99%igem A., Hinzufügen von 200 ccm der gleichen Lsg., 3stündiges Erhitzen am Rückflußkühler, Abdestillieren des A. und Trocknen des Salzes im Vakuum auf porösen Platten. Weiße Kristallmasse, ll. in sd. W., ohne wägbare Mengen von Sulfat. Wird die Operation in wäss. Lsg. ausgeführt, so enthält das Sulfit W. und Sulfat. — *Cäsiumbisulfit*, $CsHSO_3$, durch Sättigen einer alkoh. Lsg. von Cs_2CO_3 mit SO_2, weiße Kristalle, ll. in W., wenig l. in A. — *Cäsiumhyposulfit*, $Cs_2S_2O_3$, durch Kochen einer Lsg. von 5 g Cs_2SO_3 in 20 g W. mit 5 g Schwefelblumen und Eindampfen des Filtrats im Vakuum über H_2SO_4; kleine Nadeln, ll. in W. — *Cäsiumhyposulfat*, $Cs_2S_2O_6$, durch Vermischen nicht über 60° heißer Lsgg. von Cs_2SO_4 und BaS_2O_6 und Verdunsten des Filtrats im Vakuum; große, farblose, durchsichtige hexagonale Tafeln, in W. ll. *Tl.*

H. L. Wells und J. M. Willis. Über ein Cäsiumtellurfluorid[3]. — Analog den Methoden zur Darst. von Cäsiumdoppelfluoriden und -chloriden (vgl. die vorstehenden Referate) erhielten die Vff. nur das Salz $CsF.TeF_4$, schöne, farblose, durchsichtige Nadeln; es entsteht nur in Ggw. von freier HF, da reines W. es zers. *Tl.*

H. L. Wells und F. J. Metzger. Über Cäsiumantimonfluoride und einige andere Antimondoppelhaloidsalze[4]. — Man erhielt die Fluoride von Cs und Sb durch Behandlung von Cäsiumcarbonat und Antimonoxyd mit überschüssiger reiner HF. Man setzte dann zu

[1] Compt. rend. **132**, 678—681. — [2] Daselbst **133**, 295—297. — [3] Sill. Amer. J. [4] **12**, 190. — [4] Daselbst [4] **11**, 451—456.

der Antimonlsg. nach und nach die Lsg. des Cäsiumsalzes, dampfte nach jedem Zusatz die Lsg. ein und kühlte zur Kristallisation ab. Wo ein homogenes Prod. erhalten wurde, wurde es zur Analyse abgesondert und mit dem Zusatz der Cäsiumlsg. so lange fortgefahren, bis die Fl. davon einen großen Überschuß enthielt. Die Analyse geschah durch Bestimmung des Sb als Sulfid und des Cs als normales Sulfat, nachdem die HF durch Abrauchen mit H_2SO_4 verjagt und der Rückstand mit HCl wieder aufgenommen war. Die Vff. haben folgende fünf Salze dargestellt: 1. $CsF.2SbF_3$, schöne, durchsichtige Nadeln, erhalten durch Zusatz von 2 bis 3 g CsF zur Lsg. von etwa 50 g SbF_3 in verd. HF. — 2. $CsF.3SbF_3$, große, durchsichtige Prismen, erhält man beim Eindampfen der Mutterlauge von 1. — 3. $4CsF.7SbF_3$, durchsichtige Tafeln, erhält man durch Zusatz von 4 g CsF zur Mutterlauge von 2. und Abkühlung. Analyse und Formel nicht ganz sicher. — 4. $CsF.SbF_3$, Prismen, entsteht in Ggw. von noch mehr CsF. — 5. $2CsF.SbF_3$, wahrscheinlich rhombische Prismen, entsteht in Ggw. großer Überschüsse des CsF. — *Cäsiumantimonjodid*, $3CsJ.2SbJ_3$, existiert in zwei Formen, als rotes oktaëdrisches Salz oder als gelbe hexagonale Tafeln; das erstere erhält man durch Mischen von CsJ und SbJ_3 in starker HJ, das zweite desgleichen in schwacher HJ. — Setterberg hat das Salz $CsCl.SbCl_5$ beschrieben[1]). — Die Vff. haben außerdem noch das Salz $CsF.SbF_4OH$ durch Abkühlung der w. konz. Lsg. in durchsichtigen Nadeln darstellen können. *Tl.*

H. L. Wells und J. M. Willis. Über die Doppelchloride von Cäsium und Thorium[2]). — Die Doppelchloride wurden erhalten durch Zusatz von jedesmal 2 bis 4 g CsCl zu einer Lsg. von etwa 65 g Thoriumchlorid in HCl. Nach jedem Zusatz werden die Lsgg. eingedampft und zur Kristallisation abgekühlt; nach Entnahme der Kristalle die Mutterlaugen wieder mit CsCl versetzt, bis schließlich ein großer Überschuß davon in der Fl. vorhanden ist. Die Analyse der Verbb. geschah durch Bestimmung des Cl als AgCl; Th wurde durch NH_3 gefällt und als Oxyd gewogen, Cs wurde als normales Sulfat und das W. aus der Differenz bestimmt. Es wurden erhalten: 1. $3CsCl.ThCl_4.12H_2O$, farblose, federartige Kristalle. — 2. $2CsCl.ThCl_4.11H_2O$, farblose Kristalle, verliert im Exsiccator über H_2SO_4 in 2 Tagen 6 Proz., in einer Woche 11 Proz. und in einem Monat sein gesamtes W. (20 Proz.). Der Wassergehalt der beschriebenen Verbb. war ihrer Hygroskopizität wegen nicht mit Sicherheit festzustellen. *Tl.*

H. L. Wells. Über Cäsiumperjodat und -jodatperjodat[3]). — Zur Darst. der HJO_4 werden 12,7 g J in einer 10%igen Lsg. von 60 g NaOH gelöst und in die sd. Lsg. so lange Cl geleitet, bis weißes Natriumperjodat, $Na_2H_3JO_6$, ausfällt. Dieses wird in viel W. suspendiert, mit 3 Moll. $AgNO_3$ zum Sieden erhitzt und das ausfallende Silberperjodat, Ag_3JO_5, nach dem Waschen mit wenig W. überschichtet. Man leitet Cl in die Fl., dampft das Filtrat vom AgCl ein und läßt über H_2SO_4 kristallisieren. *Cäsiumperjodat*, $CsJO_4$, entsteht auf Zusatz kleiner Mengen Cs_2CO_3 zu konz. Lsgg. der Säure, bis Carbonat im Überschuß

[1]) Öfversigt K. Vetensk. Akad. Förhandl. 1882, S. 23. — [2]) Sill. Amer. J. [4] 12, 191—192. — [3]) Amer. Chem. J. 26, 278—281.

vorhanden ist; weiße Platten, wl. in kaltem W., kann aus heißem W. umkristallisiert werden. — Beim langsamen Eindampfen einer Lsg. von $CsJO_4$ in verd. HJO_4, sowie beim Abkühlen einer heißen Lsg. von $CsJO_3$ und $CsJO_4$ in verd. HJO_4 kristallisiert saures *Cäsiumjodatperjodat*, $CsHJO_3JO_4 . 2 H_2O$, in weißen Prismen aus. *Tl.*

H. L. Wells und H. P. Beardsley. Untersuchungen über Doppelnitrate[1]). — Es gelang den Vff. nicht, Doppelsalze des Cäsiumnitrats mit den Nitraten von Pb, Co und Hg zu erhalten. Diese in Lsg. sicher existierenden Doppelsalze sind zu ll., um kristallisiert erhalten werden zu können. Es glückte aber, mit den Nitraten dreiwertiger Metalle Doppelsalze darzustellen: *Cäsiumferrinitrat*, $CsNO_3 . Fe(NO_3)_3 . 7 H_2O$, hellgelbe, zerfließliche Prismen, Smp. 33 bis 36°. — *Cäsiumwismutnitrat* (dargestellt von G. S. Jamieson), $2 CsNO_3 . Bi(NO_3)_3$, beim Eindampfen der Lsgg. beider Nitrate in verd. HNO_3, wobei das Verhältnis von Cs- zu Bi-Nitrat zwischen 1,5 und 2,5 Mol. Cs- zu 1 Mol. Bi-Nitrat liegen soll; sonst wird entweder reines $CsNO_3$ oder reines $Bi(NO_3)_3$ erhalten. Prismatische, an der Luft beständige Kristalle, Smp. 102°. — *Thallothallinitrat*, $2 TlNO_3 . Tl(NO_3)_3$ (dargestellt von F. J. Metzger); beim Auflösen von Thallonitrat in konz. HNO_3 (1,50) und Erhitzen der Lsg. oxydiert sich ein Teil des Salzes zu Thallinitrat. Durchsichtige, farblose, große Prismen, Smp. 150°, in trockener Luft beständig, schwärzt sich unter dem Einfluß der Feuchtigkeit. *Tl.*

N. S. Kurnakow und N. A. Puschin. Über die Legierungen des Thalliums[2]). — Früher wurde gezeigt, daß die Alkalimetalle mit Hg, Pb und Bi eine Reihe bestimmter Verbb. liefern, welche durch scharf gekennzeichnete Temperaturmaxima in den Schmelzkurven charakterisiert sind. Die Versuche mit Tl zeigen, daß diese Metall analoge Verbb. liefert. Dabei spielt das Tl in den Legierungen mit K oder Na die Rolle eines sauren Elementes, ähnlich wie in den Legierungen der Alkalimetalle das Hg oder Pb, während es in den Legierungen mit Bi, Pb und Hg als Alkalimetall fungiert. In der vorliegenden Arbeit werden, unter Hinzufügung von Tabellen, die Versuche über die Schmelztemperaturen der Legierungen des Tl: 1. mit Na und K und 2. mit Sn, Cd und Hg mitgeteilt. Die Versuche der Vff., die sich nur schwer im Auszug wiedergeben lassen, führen zum Schluß, daß zwischen Na und Tl die Verbb. Na_6Tl, Na_2Tl_4 und $NaTl$ existieren, zwischen K und Tl die Verbb. K_2Tl und TlK, zwischen Tl und Hg eine Verb. $TlHg_2$, welche den Verbb. KHg_2 und $NaHg_2$ analog zusammengesetzt ist. Zwischen Sn und Tl existiert eine Verb., Smp. 170,2°, in der das Verhältnis Sn : Tl = 2,2 : 1 ist, und zwischen Cd und Tl, Smp. 203,5°, eine Verb., in der das Verhältnis Cd : Tl = 1 : 2,67 ist. *Lw.*

Allerton S. Cushman. Über einige komplexe Thalliumverbindungen und die Konstitution von Doppelsalzen[3]). — Die Resultate der Arbeit von R. J. Meyer[4]) stehen teilweise im Widerspruche mit den vom Vf. früher[5]) mitgeteilten Ergebnissen. Meyer faßt das *Thallium-*

[1]) Amer. Chem. J. **26**, 275—278. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **33**, 565—588; Zeitschr. anorg. Chem. **30**, 86—108. — [3]) Amer. Chem. J. **26**, 505—518. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. **24**, 321; JB. f. 1900, S. 380. — [5]) Amer. Chem. J. **24**, 222; JB. f. 1900, S. 383.

chlorid als komplexes Salz von der Formel $(TlCl)Cl_2$ auf, weil bei der Titration mit $AgNO_3$ und NH_4CNS nach Volhard nur etwa $^2/_3$ des vorhandenen Chlorgehaltes gefunden werden. Bei Wiederholung dieser Versuche fand Vf., daß die unvollständige Fällung des Chlors auf eine Bildung von Cyanid durch Einw. von Thalliionen auf die Rhodanverb. zurückzuführen ist. Die *Überführung von Rhodaniden in Cyanide* unter dem Einfluß von oxydierenden Agenzien wurde bereits von Péau de Saint-Gilles [1]) beobachtet. — Mit der Annahme von vierwertigem Sauerstoff schreibt Vf. dem *Thalliumchloridtetrahydrat*, $TlCl_3 . 4 H_2O$, die Formel $H_2O{=}Cl{-}H_2O{-}Tl(Cl{=}OH_2)_2$ zu, welche auch die größere Stabilität des einen Mol. W. gegenüber den drei anderen erklärt. Diese Verb. wurde in ähnlicher Weise wie von Meyer dargestellt durch Einleiten von Chlor in eine Suspension von Thallochlorid in W. Schöne orthorhombische, bis 1 cm lange Kristalle, welche entgegen den Angaben von Meyer nicht hygroskopisch sind und sich nicht im Exsiccator oder durch Erwärmen bei 55° in das *Thalliumchloridmonohydrat* umwandeln lassen, da bei der Entwässerung gleichzeitig Chlorverlust eintritt. Die Möglichkeit der Bildung des Monohydrats entspricht aber der obigen Formel für das Tetrahydrat, gemäß welcher nach Entfernung von 3 Moll. W. die weitere Abspaltung von W. mit einer Chlorabgabe verknüpft ist. — Der von Meyer dargestellten *Thalliumchloridchlorwasserstoffsäure*, $TlCl_3 . HCl . 3 H_2O$, welcher dieser die Formel $HTlCl_4 + 3 H_2O$ gibt, könnte bei vierwertigem Sauerstoff die Formel $H{-}Cl{=}Cl{-}H_2O{-}Tl(Cl{=}OH_2)_2$ entsprechen. — Das Thalliumchlorid und die Hydrate desselben lösen sich leicht in A. und Ä. Aus der äth. Lsg. des Tetrahydrats und durch Abblasen des Ä. hat Meyer angeblich den *Thalliumchloridäthyläther*, $TlCl_3 . (C_2H_5)_2O$, erhalten. Nach den Versuchen des Vfs. entsteht aber bei dieser Arbeitsweise diese Verb. *nicht*, sondern es kristallisiert aus der äth. Lsg. das Tetrahydrat unverändert wieder aus und ist nur durch eine Spur anhaftenden Ä. verunreinigt. Ebenso konnte auch *nicht* das von Meyer angegebene *wasserfreie Thalliumchlorid* und die Verb. $TlCl_3 . C_2H_5OH$ erhalten werden. — (Die Annahme von ungesättigten Wassermoll. mit vierwertigem Sauerstoff ist schon früher wiederholt gemacht worden. In manchen Fällen kann auf diese Weise eine Übereinstimmung mit der Anzahl der gebundenen Wassermoll. durch ein Salzmol. gefunden werden, wenn man sich die zwei freien Valenzen des Sauerstoffs im Wassermol. durch die Atome des Salzmol. abgesättigt denkt. Der Ref.) *Dz.*

V. Thomas. Über die Thalliumchlorobromide vom Typus $TlX_3 . 3 TlX$ [2]). — Nach den bisher veröffentlichten Arbeiten [3]) scheinen drei *Thalliumchlorobromide* des obigen Typus zu bestehen: $Tl_4Cl_4Br_2$, $Tl_4Cl_3Br_3$ und $Tl_4Cl_2Br_4$. Vf. folgert aus dem eingehenden Studium des Rohprod. der Einw. von Br auf Thallochlorid und der Zersetzungsprodd. des $Tl_3Cl_2Br_4$, daß das Bestehen von $Tl_4Cl_4Br_2$ und $Tl_4Cl_2Br_4$ zweifelhaft ist, daß diese dann jedenfalls nicht beständig sind und sich beim Kristallisieren unter Bildung von $Tl_4Cl_3Br_3$ spalten. Letzteres bildet sich sehr regelmäßig, wenn in Ggw. einer genügenden Menge W. sich gleichzeitig Cl,

[1]) JB. f. 1858, S. 585. — [2]) Compt. rend. **132**, 80—83, 1487—1489. — [3]) Daselbst **131**, 892, 1208; vgl. JB. f. 1900, S. 384.

Br und Tl in Form von Halogensalzen in Lsg. befinden. Ist dagegen die Lsg. konz. und hinlänglich reich an Thalliverbb., so scheinen die dann entstehenden Chlorobromide dem Typus $TlX_3 . TlX$ anzugehören. Die Bildung der durch Einw. von Br auf Thallochlorid in Ggw. von W. entstehenden *Chlorobromide* läßt sich auf zweierlei Weise erklären: 1. Bildung von Chlorobromiden vom Typus TlClXn, in Ggw. von W. unbeständig und in andere Chlorobromide zerfallend, welche einmal reicher an Cl, das andere Mal reicher an Br sind. 2. Bindung von Br und teilweiser Ersatz des Cl durch Br. Erstere Erklärung ist die wahrscheinlichere, und die Resultate der vom Vf. darüber ausgeführten Versuche sind folgende: Überschüssiges Br reagiert auf Thallochlorid in Ggw. von indifferenten Lösungsmitteln, ($CHCl_3$, CCl_4), unter Bildung von $Tl_3Cl_2Br_4$, in Ggw. von Lösungsmitteln (CS_2), welche mit in Rk. treten können, unter Bildung von *Dibromid* $TlBr_2$. Auf trockenem Wege durch Überleiten von Bromdämpfen über Thallochlorid entstehen normale Additionsprodd. des Thallochlorids; durch Einw. von überschüssigem Br auf Thallochlorid im Rohr bei 100 bis 120° entsteht TlClBr, welches sich mit W. zu Chlorobromiden vom Typus Tl_2X_3 zers. — Der Ersatz des Cl durch Br muß der Bildung wenig beständiger Zwischenprodd. zugeschrieben werden, die mit dem Lösungsmittel in Rk. treten können. Die Darst. eines Thallochlorobromids kann mit Erfolg nur auf nassem Wege versucht werden. *Tl.*

V. Thomas. Über die Chlorobromide des Thalliums vom Typus Tl_4X_6 [1]). — Nach der Theorie von Werner über die Konstitution von Doppelsalzen können 2 isomere Thalliumchlorobromide des obigen Typus existieren:

a) Tl(—Br—Tl Cl)(—Br—Tl Cl)(—Br—Tl Cl)   b) Tl(—Cl—Tl Br)(—Cl—Tl Br)(—Cl—Tl Br)

und nach Cushman [2]) sind diese beiden tatsächlich isolierbar. Obgleich beide Isomere Cushmans in Übereinstimmung mit Versuchen des Vfs. durch Hitze dissoziiert werden, hält es der Vf. für nicht leicht erklärlich, daß man durch Kristallisation zu zwei verschiedenen Körpern gelangt. Er erinnert an seine Versuche [3]), wonach bei der Einw. von Br auf TlCl in Ggw. von W. allein das *Chlorobromid*, $Tl_4Cl_3Br_3$, je nach den Versuchsbedingungen in Form von Nadeln oder Blättchen oder als Gemisch beider erhalten wird. Beide Formen scheinen demselben Kristallsystem anzugehören und lassen sich unbegrenzt ineinander überführen. Je nachdem eine heiß gesättigte Lsg. von $Tl_4Cl_3Br_3$ schnell oder langsam erkaltet, erhält man früher oder später Nadeln mehr oder weniger reichlich. Beide Formen, in der Hitze blutrot, nehmen wieder durch Abkühlung mehr oder weniger schnell ihre ursprüngliche orangegelbe Farbe an. — Die Existenz des von Cushman durch Einw. von $TlBr_3$ auf $Tl_4Cl_3Br_3$ erhaltenen *Chlorbromids* Tl_2ClBr_3 bedarf noch der Bestätigung. *Tl.*

Hugh Marshall. Die Hydrolyse des Thalliumsulfats [4]). — Thalliumsalze werden mehr oder weniger leicht durch W. unter Bildung eines

[1]) Compt. rend. **133**, 735—737. — [2]) Amer. Chem. J. **24**, 234; vgl. JB. f. 1900, S. 383. — [3]) Compt. rend. **132**, 80, 1487; vgl. vorstehendes Referat. — [4]) Proceed. R. Soc. Edinburgh **22**, 596—597; Ref. Chem. Centr. **72**, I, 558—559.

braunen Niederschlages zers., der sich in verd. Säuren farblos löst. Ebenso werden auch schwach saure Lsgg. von Thalliumsulfat beim Verdünnen mit W. zers., und ein ähnlicher Niederschlag entsteht beim Erwärmen der Lsgg., der in der Kälte langsam verschwindet. Bei einigen Thalliumsalzen kann man dies durch Zusatz von festem $(NH_4)_2SO_4$ verhindern, bei anderen nicht. Der braune Niederschlag besteht aus dem Orthohydrat, bildet sich nach der Gleichung: $Tl_2(SO_4)_3 + 6H_2O = 2Tl(OH)_3 + 3H_2SO_4$ und verliert leicht W. Um die Widersprüche der Angaben von Lamy, Strecker und Willm aufzuklären, kündigt der Vf. ein eingehendes Studium der Thalliumsulfate, ihrer Doppelsalze und ihrer Zers. durch W. an. *Tl.*

W. O. Rabe. Über die physikalische Isomerie des Thallopikrats[1]). — Thallium wurde in konz. H_2SO_4 gelöst; nach dem Filtrieren und Einengen erhielt man farblose Nadeln von Thallosulfat. Durch Fällung der wäss. Lsg. mit $Ba(OH)_2$ und Filtration wurde eine klare Lsg. von Thallohydroxyd erhalten, die alkalisch reagiert und aus der Luft CO_2 absorbiert. Setzt man zu dieser eine wäss. oder alkoh. Lsg. von Pikrinsäure, so scheiden sich gelbe Nädelchen von Thallopikrat ab, die bei Zimmertemperatur nach längerem Stehen in Berührung mit der Lsg. zum Teil in rote Kristalle übergehen. Die Trennung beider Formen läßt sich, da ihre D.D. verschieden sind, durch Schlämmen mit nicht lösenden Fll. bewerkstelligen. Die gelben Kristalle sind triklin (nahe monoklin), ihre D. beträgt bei 17° 2,993, die roten sind monoklin hemimorph, ihre D. 3,164, obwohl beide Formen chemisch Thallopikrat sind. Mit dem rhombisch kristallisierenden Kaliumpikrat sind beide nicht isomorph, was durch die Unfähigkeit, Mischkristalle zu bilden, bestätigt wird. Die rote Form geht mit steigender Temperatur in die gelbe über. Der Umwandlungspunkt beider Formen liegt bei 46°, er wurde durch Löslichkeitsbestimmungen in W. und Methylalkohol festgestellt. *Tl.*

Beryllium. Magnesium.

W. N. Hartley. Bemerkungen über die quantitativen Spektren des Berylliums[2]). — Vf. gibt in einer Tabelle die Wellenlängen der Linien der beobachteten Spektren von *Berylliumlsgg.* verschiedener Konz. an. Bei einer 1%igen Be-Lsg. wurden Linien beobachtet bei λ 3322,3, 3130,3, 2649,8, 2493,6, 2478,1 der Rowlandschen Skala. Die zwei Linien λ 3130,3 und 2478,1 waren noch bei einer 0,000001%igen Lsg. deutlich sichtbar. *Dz.*

G. Urbain und H. Lacombe. Über ein neues flüchtiges Berylliumsalz[3]). — Beim Eindampfen auf dem Wasserbade der Lsg. von Berylliumhydrat in verd. Essigsäure erhält man eine gummiartige Masse. Behandelt man diese mit sd. Eisessig, so erhält man eine Lsg., aus welcher beim Abkühlen Kristallnadeln oder oktaëdrische Kristalle eines *basischen Berylliumacetats*, $(CH_3CO_2)_6Be_4O$, ausfallen. Unl. in kaltem W., l. in sd. W. unter Zers., wl. in A., fast unl. in Ä., l. in w. Eisessig, sehr ll. in Chlf., schm. bei 283 bis 284° zu einer farblosen, beweglichen

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 38, 175—184. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 69, 283—285. — [3]) Compt. rend. 133, 874—876.

Fl., Sdp. 330 bis 331°. Sein Dampf kann bei Ggw. von Luft auf 360° erhitzt werden ohne Zers., die Dampfdichte = 13,9 bestätigt die angegebene Formel, und diese bildet einen neuen Beweis für die Zweiatomigkeit des *Berylliums*. Bei der Bestimmung der Essigsäure in dem Salze als K-Acetat wurde die Verb. in absolutem A. gelöst und mit alkoh. KOH versetzt. Die Lsg. bleibt dabei klar; bei Zusatz einer Spur W. fällt aber das gesamte Be aus, ein bemerkenswerter Fall der Ionisation. Auffallend ist auch, daß dieses basische Salz in stark saurer Lsg. entsteht. Wird die Verb. in kristallisierbarer, aber nicht absoluter Essigsäure, die mit HCl gesättigt ist, gelöst, so tritt auch beim Erhitzen auf 150° im geschlossenen Rohr keine Zers. der Verb. ein. *Dz.*

Aluminium- und Magnesium-Fabrik in Hemelingen b. Bremen. Verfahren zum Legieren von Magnesium mit Metallen und Metalllegierungen. [D. R.-P. Nr. 122312] [1]). — In einem Tiegel wird *Mg* eingeschmolzen unter Zusatz von $MgCl_2$, KCl, NaCl und CaF_2 als Flußmittel. Das Mg bildet einen auf der Schmelze schwimmenden Metallkuchen, der durch ein dünnes Häutchen des Flußmittels von der Luft abgeschlossen und so vor Entzündung geschützt ist. In diesen Metallkuchen werden die zu legierenden Metalle in festem Zustande eingetaucht (bei Hg eingegossen). *Gthr.*

A. Duboin. Über die reduzierenden Eigenschaften des Magnesiums und Aluminiums [2]). — Werden *Magnesium*feilspäne mit W. gemischt, mit trockenem Mg bedeckt und dieses angezündet, so verbrennt auch das feuchte Mg mit großer glänzender Flamme. Noch schöner verläuft die Rk., wenn man *Aluminium*pulver mit W. mischt, mit Mg bedeckt und dieses anzündet. — Ein Gemisch von 4 Atomen Al und 1 Mol. Al_2O_3 an einem Punkte angezündet, reagiert lebhaft unter Bildung des Oxyds von Pionchon, Al_2O. — Die *Erdalkalioxyde* werden in einer Wasserstoffatmosphäre durch Mg-Pulver oder Al reduziert. Ein Gemenge von $2^1/_2$ Tln. *Borsäureanhydrid* und Mg reagieren in einer H-atm. beim Erhitzen an einem Punkte lebhaft, ebenso bei Verwendung von Al statt Mg. Ein Gemenge von *phosphorsaurem Calcium* und Mg verbrennt in der H-atm. wie in Luft mit glänzender Flamme. Das Rk.-Prod. liefert, mit W. behandelt, selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff. Mit Al verläuft diese Rk. nicht vollständig. Es werden auch noch Versuche mit Kaliumchromat beschrieben. *Dz.*

W. Herz und K. Drucker. Über die quantitative Bestimmung des Magnesiums durch organische Basen [3]). — Bei der von Herz [4]) angegebenen quantitativen Fällung des *Zinks* als $Zn(OH)_2$ durch *Dimethylamin* empfiehlt es sich, keinen zu großen Überschuß des Fällungsmittels anzuwenden. In gleicher Weise wie beim Zink kann die quantitative Fällung des *Magnesiums* durchgeführt werden. Die Fällung mit Dimethylamin erfolgt nach: $MgSO_4 + 2NH_2(CH_3)_2OH = Mg(OH)_2 + [NH_2(CH_3)_2]SO_4$. Mit *Guanidincarbonat* ist keine vollständige Fällung zu erzielen, wohl aber mit freiem *Guanidin*. Die Methode eignet sich zur *Trennung des Magnesiums von den Alkalisalzen*. *Dz.*

---

[1]) Patentbl. **22**, 1179. — [2]) Compt. rend. **132**, 826—828. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **26**, 347—349. — [4]) Daselbst, S. 90.

J. H. van 't Hoff, F. B. Kenrick und H. M. Dawson. Die Bildung von Tachhydrit [1]. — Über den wesentlichen Inhalt dieser Arbeit wurde bereits früher [2] berichtet. Die erhaltenen Resultate gestatten den Schluß, daß die Temperatur 22,4° die untere Grenze für das Auftreten von *Tachhydrit* bildet. Da die Tachhydritausscheidung eine der letzten Phasen ozeanischer Salzausscheidung bildet, so dürfte der Druck, unter welchem diese stattgefunden hat, nicht sehr groß gewesen sein. *Dz.*

Dr. Albert R. Frank in Charlottenburg. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrosulfiten der alkalischen Erden und des Magnesiums. [D. R.-P. Nr. 125207] [3]. — Als Kathoden-Fl. werden derartig konz. Lsgg. der *Bisulfite* der *alkalischen Erden* und des *Mg* angewendet, daß sich die *Hydrosulfite* in fester Form ausscheiden. *Gthr.*

W. Kirchner. Beitrag zur Herstellung von Magnesiumnitrid [4]. — Langfaserige Magnesiumspäne werden durch Schlagen in eine cylindrische Eisenform zu einem zusammenhängenden Körper geformt. Dieser wird durch Erhitzen mit dem Bunsenbrenner entzündet und bildet eine intensiv leuchtende Feuerkugel. Die erkaltete Masse besteht im Innern aus sehr reinem *Magnesiumnitrid*. *Dz.*

W. Eidmann u. L. Moeser. Über die Bildung von Magnesiumnitrid durch Erhitzen von Magnesium an der Luft [5]. — Nach Rossel und Franck [6] erhält man größere Mengen von *Magnesiumnitrid* beim Erhitzen von Mg und CaC_2 bei Ggw. von Luft. An Stelle des CaC_2 lassen sich nach den Vff. auch andere Zusätze verwenden, wie CaO, BaO, SrO, Cr_2O_3, Fe_2O_3, CuO, MnO, NiO, CrO. Das Mischungsverhältnis dieser Oxyde mit Mg ist so zu wählen, daß ein Verdampfen und Umherschleudern der Masse nicht mehr eintritt, jedoch die für die Nitridbestimmung erforderliche helle Glut entsteht. Geeignete Zusätze sind auch Fe, Cu, Ag, Pb, MgO, SiC. In diesen Fällen ist es wesentlich, während der Dauer der Rk. (5 bis 10 Min.) die Flamme nicht zu entfernen. Die Temperatur und der Luftzutritt sind von größter Wichtigkeit für die Nitridbildung. Bei richtig durchgeführter Operation enthält das Prod. 78 bis 80 Proz. Magnesiumnitrid und 20 bis 22 Proz. MgO. *Dz.*

L. Ouvrard. Über die Borate des Magnesiums und der Erdalkalimetalle [7]. — Erhitzt man ein Gemisch gleicher Moll. B_2O_3 und HF.KF mit MgO im geringen Überschusse zur Rotglut und läßt die Masse langsam erkalten, so hinterbleiben bei der Behandlung der Schmelze mit sd. W. feine, verfilzte Nadeln. Dieselben wurden nach dem Waschen mit verd. Essigsäure analysiert und erwiesen sich als *Magnesiumborat*, $B_2O_3 . 3MgO$. Bei ungenügender Menge Magnesia erhält man kein homogenes Prod., bei Verwendung von $MgCl_2$ an Stelle von MgO resultiert *Boracit*. CaO und $CaCO_3$ lösen sich auch bei Rotglut im Gemische von B_2O_3 und HF.KF. Nur bei Verwendung von 3 CaO auf je 1 Mol. der beiden anderen Substanzen erhält man das gegen w. W. unbeständige *Calciumborat*, $B_2O_3 . 3CaO$, in Prismen, ll. in verd. Säuren. Wird CaO

---

[1] Zeitschr. physik. Chem. **39**, 27—63. — [2] Berl. Akad. Ber. 1897, S. 508; 1899, S. 557; JB. f. 1897, S. 153; f. 1899, S. 247. — [3] Patentbl. **22**, 1544. — [4] Chemikerzeit. **25**, 395. — [5] Ber. **34**, 390—393. — [6] Chemikerzeit. **20**, 38; JB. f. 1896, S. 399. — [7] Compt. rend. **132**, 257—259.

ganz oder teilweise durch $CaCl_2$ ersetzt, so erhält man chlorhaltige Prodd. Ähnlich wie CaO verhalten sich SrO und BaO und liefern das *Strontiumborat*, $B_2O_3 . 3\,SrO$, gezähnte Kristalle, weniger leicht angreifbar durch w. W. als die Ca-Verb., wenig angreifbar durch verd. Essigsäure, leicht durch verd. Mineralsäuren, und das *Baryumborat*, $Br_2O_3 . 3\,BaO$, farnkrautartige Blättchen mit ähnlichen Eigenschaften wie die Sr-Verb. Bei Verwendung ungenügender Mengen von SrO und BaO entstehen weniger basische Verbb. *Dz.*

Em. Dufau. Magnesiumaluminat [1]). — Im elektrischen Ofen kann man leicht *Monomagnesiumaluminat*, *Spinell*, Al_2O_4Mg, darstellen. Eine Mischung von 200 g Al_2O_3 und 100 g MgO wird in einem Kohletiegel mittels eines Stromes von 900 Amp. und 45 Volt 3 Min. lang erhitzt. Aus dem grauen Rk.-Prod. erhält man nach der Behandlung mit sd. HNO_3 und Schlämmen mit Methylenjodid oder dem Kleinschen Reagens durchsichtige Oktaëder von der Härte des Quarzes, $D.^{15}$ 3,57. Die Verb. wird langsam von HF, HCl, H_2SO_4 angegriffen, ebenso von F in der Wärme, gar nicht von HNO_3, Cl, Br, J, sehr wenig von schmelzendem Schwefel, leicht von schmelzendem KOH, NaOH, dagegen nicht von Alkalicarbonaten. Die Verb. wird durch Kohle selbst bei der Temperatur des elektrischen Ofens nicht reduziert. Durch Zusätze von 1 bis 2 Proz. der Oxyde des Fe, Ni, Cr, Co usw. kann man dem Prod. die Färbungen des natürlichen Spinells geben, durch Zusatz von CuO erhält man rotbraune Färbung. Polymagnesiumaluminate mit 2, 3 und 4 MgO auf 1 Al_2O_3 konnten unter den angegebenen Bedingungen nicht erhalten werden. *Dz.*

Calcium.

Charles A. Peters. Die Bestimmung von Calcium, Strontium und Baryum als Oxalate [2]). — Bei der Bestimmung des *Calciums* durch Titration des Oxalats mit $KMnO_4$ erhält man genaue Resultate, wenn man HCl (unter Zusatz von Mangansalz) als Lösungsmittel benutzt. Die Fällung von *Strontium* durch Ammoniumoxalat ist praktisch vollständig in einer Lsg., die $^1/_5$ ihres Vol. an 85 %igem A. enthält. Das Sr-Oxalat läßt sich titrimetrisch mit $KMnO_4$ genau bestimmen sowohl bei Ggw. von H_2SO_4 als auch bei Zusatz von HCl und Manganosalz. Das Oxalat kann auch durch Glühen in Carbonat übergeführt und als solches gewogen werden. *Baryum* fällt praktisch vollständig durch Ammoniumoxalat in einer Lsg., die $^1/_8$ ihres Vol. an A. von 85 Proz. enthält. Das Baryumoxalat kann entweder als $BaCO_3$ bestimmt oder nach Zusatz von HCl und Manganosalz mit $KMnO_4$ titriert werden. *Dz.*

A. Herzfeld. Atomgewichtsbestimmung des Calciums [3]). — Vf. hatte gemeinschaftlich mit C. Stiepel das *Atomgewicht des Calciums*, ausgehend vom $CaCO_3$, bestimmt [4]) und unter Zugrundelegung der von Clarke ermittelten Atomgeww. für $H = 1$, $C = 11,92$ und $O = 15,879$ das Atomgewicht des Ca im Mittel zu 39,673 gefunden. Umgerechnet

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 14, 25—27; Bull. soc. chim. [3] 25, 669—670. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 29, 145—155; Sill. Amer. J. [4] 12, 216—224. — [3]) Ber. 34, 559—560; Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1901, S. 118. — [4]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1897, S. 597; JB. f. 1897, S. 764.

auf die von der deutschen Atomgewichts-Kommission angegebenen Zahlen für C = 12 und O = 16 ergibt sich im Mittel für das Atomgew. des Calciums Ca = 39,962. *Dz.*

F. Willy Hinrichsen. Über das Verbindungsgewicht des Calciums [1]). — Isländischer *Doppelspat*, der sich frei von SiO_2 und Mg erwies und 0,032 Proz. Fe_2O_3 enthielt, welches bei der Berechnung berücksichtigt wurde, wurde in einem elektrischen Ofen von Timme auf 1200 bis 1400° erhitzt. Das im verwendeten Pt-Tiegel zurückbleibende CaO wurde gewogen. Im Mittel ergab sich nach Reduktion auf den leeren Raum das *Verbindungsgewicht des Calciums*, bezogen auf O = 16,00, zu Ca = 40,142. Die Untersuchung des Doppelspats, sowie App. und Arbeitsweise sind näher beschrieben. *Dz.*

Ad. Jouve. Über einen kristallinischen Kalk [2]). — In einem Carbidofen wurde bei Unterbrechung der Rk. nach kurzer Einw. des elektrischen Bogens prismatischer *Kalk* von der D. 2,5 beobachtet. Kurze Zeit nach ihrer Entstehung sind die Kristalle vollkommen durchsichtig; später werden sie infolge der Bildung von Carbonat an der Oberfläche undurchsichtig. Die Kristalle entstehen wahrscheinlich durch Abkühlung von Kalkdämpfen. *Dz.*

A. Guthrie. Die Löslichkeit von Kalk in Wasser bei verschiedenen Temperaturen [3]). — Die *Löslichkeit von Kalk* in W. wurde schon von Dalton [4]), Phillips [5]), Lamy [6]), Maben [7]) bestimmt. Nach den Untersuchungen des Vfs. enthalten 100 ccm Kalkwasser

bei	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°
	0,1350	0,1342	0,1320	0,1293	0,1254	0,1219	0,1161 g CaO
bei	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
	0,1119	0,0981	0,0879	0,0781	0,0740	0,0696	0,0597 g CaO

Diese Resultate stimmen mit jenen von Maben und Lamy ziemlich gut überein. *Dz.*

E. Kramer in Berlin. Verfahren, gebrannten Weißkalk wasserhärtend zu machen. [D. R.-P. Nr. 118856] [8]). — Der gepulverte *Weißkalk* wird gleichmäßig mit weniger W. oder Dampf in Berührung gebracht, als zur Überführung in das Hydrat notwendig ist. Nach einem Zusatzpatent [D. R.-P. Nr. 119176] [9]) wird das Verfahren auch so ausgeübt, daß gepulverter Ätzkalk mit trocken gelöschtem Kalk gemischt wird. Nach einem zweiten Zusatzpatent [D. R.-P. Nr. 126525] [10]) wird Stückkalk in dampfdicht verschlossenen Gefäßen mit einer zum Hydratisieren unzureichenden Wassermenge zusammengebracht und dann gemahlen. *Gthr.*

W. Olschewsky in Berlin. Verfahren zum Trockenlöschen von gebranntem Kalk. [D. R.-P. Nr. 120113] [11]). Zusatz zum D. R.-P. Nr. 109555 [12]). — Die zum Trockenlöschen des *Kalks* erforderliche Menge W. wird durch Beimengung von *feuchtem Sand* zugeführt. *Gthr.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **39**, 311—322. — [2]) Compt. rend. **132**, 1117—1118; Bull. soc. chim. [3] **25**, 710—711. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. **20**, 223—224. — [4]) New System of Chemical Philosophy, 1808. — [5]) Ann. chim. phys. **16**, 213 (1821). — [6]) Daselbst [5] **14**, 145; JB. f. 1878, S. 61. — [7]) Pharm. J. and Trans. [3] **14**, 505. — [8]) Patentbl. **22**, 558. — [9]) Daselbst, S. 625. — [10]) Daselbst, S. 1682. — [11]) Daselbst, S. 773. — [12]) Daselbst **21**, 561.

Thomas Mathieson Thom in Wood Green, Middlesex, und Albert Charles Oakes in London. Verfahren zur Herstellung von Kunststeinen. [D. R.-P. Nr. 122023][1]). — *Kunststein* aus *gebranntem Kalk* und Füllstoffen werden mit CO_2 unter Druck in der Weise gehärtet, daß die Zuleitung der CO_2 unter steigendem Druck so erfolgt, daß die Temperatur dauernd auf ungefähr 32° erhalten wird. *Gthr.*

Max Passon. Zur Kalkbestimmung nach der Citratmethode [2]). — Vf. gibt in Ergänzung der früheren Mitteilungen [3]) über die *Kalkbestimmung* die seither mit der Methode gemachten Erfahrungen an, auf Grund welcher dieselbe vereinfacht und vollkommen sicher gemacht wurde. Der aliquote Teil des Bodenauszugs wird mit NH_3 (1 : 5) neutralisiert, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr löst; man setzt 25 ccm von der Wagnerschen Lsg. (20 g kristallisierte Citronensäure und 0,1 g Salicylsäure im Liter) zu, wobei der entstandene Niederschlag sich rasch auflösen muß, dann noch 12 bis 13 ccm der Wagnerschen Lsg., verd. auf 200 ccm, erhitzt und fällt durch allmählich zugesetztes, festes Ammoniumoxalat. Man läßt über Nacht stehen, filtriert, wäscht, verascht und glüht. *Dz.*

Frank T. Schutt. Gesättigtes Kalkwasser zur Konservierung von Eiern [4]). — Vf. empfiehlt die schon längst bekannte Konservierung von Eiern durch Kalkwasser. *Dz.*

H. Pellet. Bestimmung von Calcium, Magnesium und Phosphorsäure bei Gegenwart einer beträchtlichen Menge Ferrioxyd [5]). — Um vollständige Fällung des *Calciums* in essigsaurer Lsg. zu erzielen und die Fällung des Eisens zu verhindern, wird die 15- bis 20 fache Menge des zur Fällung des Oxalats notwendigen Fällungsmittels zugesetzt. Bei der Fällung des *Magnesiums* als Magnesiumammoniumphosphat wird ein Überschuß von Ammoniumcitrat, Natriumphosphat und NH_3 verwendet. *Dz.*

Hugo Ditz. Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalks [6]). — Einleitend werden die wichtigsten bisherigen Theorien über die Bildung und Zus. des *Chlorkalks* kritisch besprochen. Die vom Vf. zur Begründung seiner schon früher [7]) angegebenen Theorie durchgeführten Untersuchungen umfassen die Darst. und Untersuchung der verschiedenen Chlorkalktypen, den Wassergehalt des Chlorkalks und sein Verhalten in der Wärme und das Verhalten des Chlorkalks gegen Kohlensäure und führen zu folgenden Ergebnissen: Die Bildung des Chlorkalks ist kein einheitlicher Vorgang, welcher durch *eine* Reaktionsgleichung ausdrückbar ist. Bei niedriger Temperatur (Ableitung der Reaktionswärme) treten 2 Moll. $Ca(OH)_2$ mit 1 Mol. Cl_2 in Rk. unter Bildung einer intermediären Verb. nach der Gleichung: $2\,Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaO\,.\,Ca\!<\!{}^{Cl}_{OCl}\,.\,H_2O + H_2O$ (I). Wird die Temperatur nicht erniedrigt, so tritt unter dem Einfluß des bei der Bildung dieser Verbindung frei gewordenen W. und bei Fortdauer des Chloreinflusses eine Dissoziation

[1]) Patentbl. 22, 1052. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 285—286. — [3]) Daselbst 11, 776; 12, 1153; JB. f. 1898, S. 608; f. 1899, S. 611. — [4]) Chem. News 83, 268. — [5]) Ann. Chim. anal. appl. 6, 163—165; Ref. Chem. Centr. 72, I, 1389. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 3—14, 25—31, 49—57, 105—111. — [7]) Chemikerzeit. 22, 7—9; JB. f. 1898, S. 609—610.

derselben ein gemäß: $CaO.Ca<^{Cl}_{OCl}.H_2O + H_2O = Ca(OH)_2 + Ca<^{Cl}_{OCl}$ $.H_2O$. Das hierbei primär gebildete $Ca(OH)_2$ nimmt eine neue Menge Cl auf gemäß (I), und es bildet sich demnach nach der Gleichung: $4\,Ca(OH)_2 + 3\,Cl_2 = 2\,Ca<^{Cl}_{OCl}.H_2O + CaO.Ca<^{Cl}_{OCl}.H_2O + H_2O$ ein Chlorkalk (II). Enthält das verwendete Kalkhydrat einen genügenden Überschuß von W. über die zur Bildung des Monohydrats nötige Menge, so entsteht durch wieder eintretende Dissoziation der intermediären Verb. und weitere Aufnahme von Cl nach der Gleichung: $8\,Ca(OH)_2 + 7\,Cl_2 = 6\,Ca<^{Cl}_{OCl}.H_2O + CaO.Ca<^{Cl}_{OCl}.H_2O + H_2O$, ein Chlorkalk (III). Durch Steigerung des Überschusses an W. im Kalkhydrat bzw. durch Zusatz von verschieden großen Wassermengen zu dem gebildeten Chlorkalk (III) ist es möglich, in Fortsetzung dieses Vorganges die höherprozentigen Chlorkalktypen zu erzeugen. Es wurden Chlorkalke hergestellt, welche in befriedigender Übereinstimmung mit der Theorie mit Berücksichtigung der vorhandenen Verunreinigungen annähernd einen theoretischen Gehalt an bleichendem Chlor von 32,39, 41,81, 45,60, 47,32, 48,13, 48,74 Proz. und dementsprechend einen Gehalt an in Form der Verb. $CaO.Ca<^{Cl}_{OCl}.H_2O$ vorhandenem, nicht chloriertem CaO von 25,58, 11,00, 5,15, 2,49, 1,23, 0,61 Proz. aufwiesen. Abgesehen von dem notwendigen Überschuß an W. bei den höheren Gliedern der Reihe entstehen die verschiedenen Chlorkalktypen nach der allgemeinen Gleichung: $2n\,Ca(OH)_2 + (2n-1)\,Cl_2 = (2n-2)\,Ca<^{Cl}_{OCl}.H_2O + CaO.Ca<^{Cl}_{OCl}.H_2O + H_2O$, wobei $n = 1, 2, 2^2, 2^3$ usw. ist. — Beim Erhitzen ist die Verb. $CaO.Ca<^{Cl}_{OCl}.H_2O$ bei Temperaturen bis 100° beständig. Bei höherer Temperatur erfolgt Zers., ohne daß eine Chlorabgabe stattfindet, unter Entbindung von Sauerstoff; das im Rückstand verbleibende $CaO.CaCl_2.H_2O$ gibt dann das W. erst bei Rotglut ab. Die Verb. $Ca<^{Cl}_{OCl}.H_2O$, die, nach dem Verhalten des Chlorkalks in der Wärme zu schließen, mit größter Wahrscheinlichkeit als Mol. $2\left(Ca<^{Cl}_{OCl}.H_2O\right)$ in demselben enthalten ist, wandelt sich, von Nebenrkk. (Chloratbildung) abgesehen, beim Erhitzen im trockenen, kohlensäurefreien Luftstrome bis auf eine Temperatur von 100° unter Abgabe von Cl und W. in die intermediäre Verb. $CaO.Ca<^{Cl}_{OCl}.H_2O$ um. Daraus folgt, daß die in dem Mol. $2\left(Ca<^{Cl}_{OCl}.H_2O\right)$ vorhandenen 2 Wassermoll. (bzw. die Elemente derselben) verschieden gebunden sind. Ein Chlorkalk (IV) zers. sich beim Erhitzen bis zur Rotglut, von den Nebenrkk. abgesehen, gemäß: $14\,Ca<^{Cl}_{OCl}.H_2O + CaO.Ca<^{Cl}_{OCl}.H_2O + H_2O = 7\,CaO.CaCl_2 + CaO.CaCl_2 + 16\,H_2O + 7\,Cl_2 + 8\,O$. Während die Verb. $Ca<^{Cl}_{OCl}.H_2O$ durch CO_2 unter Chlorentw. zers. wird,

bleibt die Verb. $CaO . Ca<^{Cl}_{OCl} . H_2O$ zum großen Teile intakt. — Alle früheren Hypothesen über die Bildung und Zus. des Chlorkalks haben den prinzipiellen Fehler, daß die Verunreinigungen des Chlorkalks (SiO_2, Al_2O_3, $CaCO_3$, $CaCl_2$, $CaCl_2O_6$, überschüssiges W. usw.) nicht oder in unrichtiger Weise bei der Berechnung der Analysen berücksichtigt wurden. *Dz.*

L. E. O. de Visser. Versuch einer Theorie über die lange andauernde Phosphorescenz besonders der alkalischen Erden [1]). — Die *Sulfide der alkalischen Erden*, welche frei sind von jeder Spur anderer Metalle, zeigen keine *Phosphorescenz*. Reines *Baryumsulfid* zeigt keine Phosphorescenz; diese tritt aber bei Zusatz von Wismut auf und erreicht ein Maximum bei einem Gehalte von 2 At. Bi auf 100,000 At. Ba. Aus der Abnahme der Phosphorescenz bei Verminderung der Verunreinigungen läßt sich schließen, daß auch reines *Calciumsulfid* keine Phosphorescenz zeigen dürfte. Damit ein Sulfid Phosphorescenz zeigt, muß es eine Verb. eines anderen Metalls in fester Lsg., gespalten in Ionen, enthalten; diese werden durch das Licht in Elektronen gespalten. Treten die Elektronen wieder zu Ionen zusammen, so wird Licht abgegeben. Die Farbe der Phosphorescenz hängt sowohl von der Natur des Lösungsmittels als auch von der des Metallions ab. Vf. hat Versuche über den Einfluß tiefer und hoher Temperaturen auf die Phosphorescenz angestellt und versucht seine Theorie näher zu begründen. *Dz.*

J. van 't Hoff, W. Hinrichsen und F. Weigert. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staßfurter Salzlagers. XXII. Gips und Anhydrit. 2. Der lösliche Anhydrit [$CaSO_4$] [2]). — Wie früher [3]) festgestellt worden war, verwandelt sich der *Gips* bei 107° unter Bildung von Halbhydrat. Es wurde nun die Temperatur gesucht, bei der die weitere Abspaltung des W. unter Anhydritbildung erfolgt. Es zeigte sich ganz unerwartet, daß die Anhydritbildung nicht oberhalb, sondern unterhalb 107° vor sich geht und der von Halbhydrat vorangeht. Es wurde nachgewiesen, daß die Maximaltension des Kristallwassers im Gips bei der Bildung von *Anhydrit* größer ist als die bei der Bildung von Halbhydrat. Die l. Modifikation des Anhydrits wurde erhalten, indem Halbhydrat (Handelsgips) mit sehr viel W. hydratisiert und auf 100° erwärmt wurde. Die Umwandlung des Gipses in Anhydrit ließ sich bei 105° einleiten, schritt dann unter starker Ausdehnung weiter bei 100°, langsamer bei 92° und ließ sich bei 90° beobachten. Eine Rückverwandlung trat nicht ein, weil der gebildete l. Anhydrit sich in die unl. Modifikation umgewandelt hatte. Die Nichtstabilität des Halbhydrats ergibt sich schon aus der Bildung des Anhydrits bei einer tieferen Temperatur als derjenigen von Halbhydrat, wie auch durch verschiedene Versuche direkt nachgewiesen werden konnte. *Dz.*

J. H. van 't Hoff und F. Weigert. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staßfurter Salzlagers. XXIV. Gips und Anhydrit. 3. Der natür-

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 20, 435—456. — [2]) Berl. Akad. Ber. 1901, S. 570—578. — [3]) Daselbst 1900, S. 559.

liche Anhydrit und dessen Auftreten bei 25° [1]). — Nachdem die Bildungsverhältnisse des l. Anhydrits festgestellt waren (vorstehendes Referat), wurde nun die Bildung des *natürlichen Anhydrits* untersucht. Die Bildungstemperatur desselben muß niedriger sein als die des l. Anhydrits und des Halbhydrats, da der l. Anhydrit sich dem natürlichen gegenüber als instabil verhält. Ebenso muß die Maximaltension des Kristallwassers in Gips bei der natürlichen Anhydritbildung diejenige bei Bildung von l. Anhydrit und noch mehr bei Halbhydratbildung übersteigen. Die Tension wurde nur indirekt bestimmt durch Feststellung der Umwandlungstemperatur von Gips in Anhydrit bei Anwesenheit geeigneter Salzlsgg. Bei dieser Temperatur kommt nämlich die gesuchte Temperatur der der Salzlsg. gleich, und bleibt also nur die letzte zur Bestimmung übrig. Als solche Salzlsgg. wurden $NaCl$ und $NaBrO_3$ gewählt. Bei Anwesenheit von $NaCl$ ist der Mittelwert für die Bildungstemperatur 30°, die Tension der $NaCl$-Lsg. beträgt 24 mm. Bei Anwesenheit von $NaBrO_3$ wurden die Zahlen 50° und 83,3 mm erhalten. Die Resultate sind wie folgt zusammengestellt: Umwandlung von Gips in: 1. natürlichen Anhydrit, bei Ggw. von $NaCl$ 30°, ohne weiteres 66°; 2. löslichen Anhydrit, bei Ggw. von $NaCl$ 65°, ohne weiteres 89°; 3. Halbhydrat, bei Ggw. von $MgCl_2$ 11°, von $NaCl$ 76°, Atmosphärendruck Sdp. 101,5°, ohne weiteres 107°. Die erhaltenen Daten sind nun auch maßgebend für die Form, worin $CaSO_4$ sich bei 25° in den Salzablagerungen ausscheiden wird, indem die Tension des Kristallwassers in Gips bei der Anhydritbildung 17,2 mm bei 25° beträgt. Lsgg., welche bei dieser Temperatur eine kleinere Tension haben, scheiden also das $CaSO_4$ als Anhydrit aus. In den Abraumsalzen ist die Gipsbildung schon bei 25° ausgeschlossen, und $CaSO_4$ tritt entweder als Doppelsalz oder Anhydrit auf. Im speziellen Falle des Meerwassers ist von Anfang der Steinsalzbildung an nur mit Anhydrit zu rechnen, was dem Auftreten der Anhydritregion entspricht. *Dz.*

Frank K. Cameron. Löslichkeit von Gips in wässerigen Lösungen von Natriumchlorid [2]). — Die Löslichkeitskurven für *Gips* in wäss. Lsgg. von *Natriumchlorid* zeigen ein Maximum unterhalb 37,5°. Das Löslichkeitsmaximum bei 23° entspricht einer Lsg. von 135 bis 140 g $NaCl$ im Liter, und die *Löslichkeit* beträgt 9,3 g Gips bzw. 7,5 g Anhydrit im Liter. Bei verdünnteren $NaCl$-Lsgg. ist die Löslichkeit von Gips wenig abhängig von der Temperatur. Auch bei Berechnung der Löslichkeit auf das Gew. der Lsgg. verschwinden die Maxima nicht. Bei 26° löst sicht 1 Tl. Gips in 372 Tln. reinem W.; die gesättigte Lsg. hat $D.^{26} = 1,0026$, $D.^{31} = 1,0031$. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes gestattet nicht, die gefundenen Resultate zu umfassen, ebenso führt auch die Annahme der Existenz von komplexen Ionen zu keiner Erklärung. Es dürfte dies mit der beobachteten Kontraktion bei der Auflösung des Gips zusammenhängen. Die Auflösungsgeschwindigkeit des Gips ist ziemlich klein. *Dz.*

Frank K. Cameron und Atherton Seidell. Löslichkeit von Gips in wässerigen Lösungen gewisser Elektrolyte [3]). — Es wurde die

[1]) Berl. Akad. Ber. 1901, S. 1140—1148. — [2]) J. physic. Chemistry 5, 556—576. — [3]) Daselbst, S. 643—655.

Löslichkeit von *Gips* in Lsgg. von *Magnesiumchlorid*, *Calciumchlorid*, *Natriumsulfat* und in Lsgg. von *Natriumchlorid* bei Ggw. von Calciumcarbonat bestimmt bei 23 bis 26°. Angewendet wurde gefällter Gips. In $MgCl_2$-Lsgg. ist die Löslichkeit des Gips mehr als 4 mal so groß als in W. Die maximale Löslichkeit beträgt 11,129 g im Liter einer Lsg. von 105 g $MgCl_2$ im Liter. Bei steigender Konz. der $MgCl_2$-Lsg. nimmt die Löslichkeit weit rascher als in NaCl-Lsgg. ab bis zu einer Konz. von 370 g $MgCl_2$ im Liter. — Die Löslichkeit von $CaSO_4$ in $CaCl_2$-Lsgg. fällt rasch mit zunehmender Konz. der Lsg. bis zu einer Lsg. von 20 g $CaCl_2$ im Liter. Eine Lsg. von 375 g $CaCl_2$ im Liter löst praktisch kein $CaSO_4$. — In sehr verd. Lsgg. des Na_2SO_4 (bis 17,5 g Na_2SO_4 im Liter) ist die Löslichkeit des Gips kleiner als in W., nimmt aber bei steigender Konz. zu und ist bei 250 g Na_2SO_4 im Liter größer als in W. In letzterem Falle dürfte ein Doppelsalz in der Lsg. sein, vielleicht von der Zus. $Ca(NaSO_4)_2$. — Die Löslichkeit von $CaSO_4$ in NaCl-Lsgg. bei Ggw. von $CaCO_3$ steigt mit zunehmender Konz. des NaCl im geringeren Maße als bei reinen NaCl-Lsgg. Die beobachtete maximale Löslichkeit beträgt 6,35 g $CaSO_4$ im Liter in NaCl-Lsgg. mit 80 bis 90 g NaCl im Liter bei Ggw. von $CaCO_3$. Fast gesättigte Lsgg. von NaCl lösen bei Ggw. von $CaCO_3$ mehr als zweimal soviel Gips als reines W. Durch die erhaltenen Resultate wird die von Noyes[1]) angenommene Bildung von komplexen Ionen wahrscheinlich gemacht. Außerdem dürfte auch die Kondensation des Lösungsmittels eine Rolle spielen. *Dz.*

E. G. Clayton. Über eine Inkrustation an der Steingalerie der St. Pauls-Kathedrale[2]). — Die grau bis schwarz gefärbte Inkrustation hat ein tropfsteinähnliches Aussehen, läßt sich leicht mit einem Messer abheben und zu einem grauen Pulver zerkleinern. Die Substanz besteht hauptsächlich aus hydratisiertem *Calciumsulfat* neben geringen Mengen Sand und Silikaten. *Dz.*

Carl Raspe in Weißensee b. Berlin. Verfahren zur Herstellung künstlicher Steinmassen aus gebranntem Gips. [D. R.-P. Nr. 116610][3]). — *Gips* wird mit den Oxyden oder Hydroxyden des Mg, Al oder Zn und mit Phosphorsäure oder mit sauren phosphorsauren Lsgg. der genannten oder ähnlicher Oxyde vermischt. *Gthr.*

Karl Müller in Lüneburg. Verfahren zur Herstellung von weißem Cement. [D. R.-P. Nr. 116056][4]). — Ein Gemenge von *Gips* und *Magnesiumsulfat* wird mit gebrannter *Magnesia* versetzt. *Gthr.*

Aktien-Gesellschaft der chemischen Produkten-Fabrik Pommerensdorf in Stettin. Verfahren zur Darstellung von angereichertem Superphosphat. [D. R.-P. Nr. 122683][5]). — An Stelle der *Phosphorsäurelsgg.*, die jetzt schon neben H_2SO_4 zur Phosphataufschließung benutzt werden, wird eine durch Auslaugen von Superphosphat erhaltene phosphorsäurehaltige *Monocalciumphosphatlauge* zur Aufschließung verwendet. *Gthr.*

Raoul Eugène Ghislain in Mons, Belgien. Verfahren zur Gewinnung von zweibasischem phosphorsaurem Kalk aus natürlichen,

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 23, 37; Zeitschr. physik. Chem. 36, 61. — [2]) Chem. News 84, 275. — [3]) Patentbl. 22, 74. — [4]) Daselbst, S. 16. — [5]) Daselbst, S. 1443.

calciumcarbonatreichen Phosphaten. [D. R.-P. Nr. 119327][1]). — 1000 kg des *Phosphats*, eines Gemisches von *Calciumphosphat* und *Ca C O₃*, werden in 1200 Liter HCl von der D. 1,165 gelöst, wodurch sich eine Lsg. von Monocalciumphosphat, Phosphorsäure und $CaCl_2$ bildet, die nach der Filtration mit 500 kg Phosphat versetzt wird, so daß fast alle Phosphorsäure als *zweibasisches Calciumphosphat* gefällt wird. *Gthr.*

A. Emile Souzé und Ernest Ledien in Eterpigny, Frankr. Verfahren zur Anreicherung von phosphathaltiger Kreide und anderen gleichartigen Stoffen. [D. R.-P. Nr. 117475][2]). — Die Phosphatkörner *phosphathaltiger Kreide* werden von dem sie umhüllenden $CaCO_3$ durch trockene, mechanische Bürstung befreit. *Gthr.*

J. Dumont. Über die Absorption des Monocalciumphosphats durch die Ackererde und den Humus[3]). — Nicht alle Böden besitzen einen gleichen Grad an Absorptionsfähigkeit für die l. Phosphate. Vf. bestimmte die relative Absorptionsfähigkeit für *Monocalciumphosphat* bei einer Anzahl Boden- und Torfproben vor und nach dem Veraschen und bei frisch gefälltem Humus. Die Menge des absorbierten Phosphats ist nicht von dem Gehalt an Kalk, sondern von dem Verhältnis des Humus zum Kalk abhängig. In humusreichen Böden ist die Fixierung der Phosphorsäure nicht ausschließlich auf das „Zurückgehen" zurückzuführen. Heideböden absorbieren trotz ihrer Kalkarmut beträchtliche Mengen von Phosphorsäure. Bei Vorhandensein von viel Humus wird das „Zurückgehen" merkbar verlangsamt. *Dz.*

C. Vallée. Über die Einwirkung der Säuren auf die Erdalkalicarbonate bei Gegenwart von Alkohol[4]). — Nach Carette[5]) wird $CaCO_3$ in Ggw. von absolutem A. von HCl und HNO_3 angegriffen, von H_2SO_4 dagegen nicht merklich und gar nicht von gewissen organischen Säuren, wie Essigsäure. Nach den Untersuchungen des Vfs. wird an dem Verlauf der Rk. nichts geändert bei Ersatz des Äthylalkohols durch Methylalkohol oder Aceton. Werden 10 ccm H_2SO_4 mit A. auf 100 ccm verd. und überschüssiges $CaCO_3$ zugefügt, so erfolgt die vollständige Neutralisation der H_2SO_4 erst in vier Monaten. Bei Zusatz von W. erfolgt die Neutralisation um so schneller, je mehr W. zugesetzt wird. Die Neutralisationsgeschwindigkeit nimmt mit der Zeit regelmäßig ab, die Temperatur ist von keinem merkbaren Einfluß. *Strontiumcarbonat* und *Baryumcarbonat* verhalten sich analog dem *Calciumcarbonat*, nur ist die Reaktionsgeschwindigkeit beim $BaCO_3$ etwas geringer als beim $CaCO_3$. Essigsäure verhält sich wie H_2SO_4. *Dz.*

T. L. Phipson. Analyse eines silurischen Kalksteinfelsens[6]). — — Dieser *Kalkstein* wird in Herefordshire als „Bastard-Kalkstein" bezeichnet; er ist nicht zur Darst. von Kalk für die Mörtelbereitung verwendbar. D. = 2,75 bis 3,01, die Farbe ist braunrot mit weißen und hellgrünen Stellen. Der in großer Menge vorhandene Sandstein enthält etwa 1 Proz. schwarzen Titansand. Die Resultate der Gesamtanalyse sind angegeben. Außer den gewöhnlichen Bestandteilen enthält

---

[1]) Patentbl. **22**, 677. — [2]) Daselbst, S. 329. — [3]) Compt. rend. **132**, 435—437. — [4]) Daselbst, S. 677—678. — [5]) Thèse pour le diplôme supérieur de pharmacien de première classe, Lille 1900. — [6]) Chem. News **84**, 283.

der Kalkstein Zn, Mn, Ni, seltene Erden, Ti, Vd, P_2O_5, Au, Pb, Spuren von Cl, Ba, H_2SO_4. *Dz.*

Theodore W. Richards, Charles F. McCaffrey und Harold Bisbee. Die Okklusion von Magnesiumoxalat und die Löslichkeit von Calciumoxalat [1]). — Alle Versuchsbedingungen, durch die die Menge des nicht dissoziierten *Magnesiumoxalats* in der Lsg. vermindert wird, setzen auch die mit dem *Calciumoxalat* aus der Lsg. niedergerissene Quantität Magnesiumoxalat herab. Es ergibt sich dies aus der Annahme, daß die „Okklusion" auf der „Verteilung" eines nicht dissoziierten Körpers zwischen der Fl. und der sich bildenden festen Phase beruht. Mg-Oxalat wird auch auf dem bereits ausgefällten Ca-Oxalat niedergeschlagen, wenn auch wesentlich langsamer als während der Bildung desselben. Man darf daher mit der Filtration nicht zu lange warten. Ca-Oxalat ist in reinem W. so stark l., daß hierdurch bei genauen Analysen bedeutende Fehler veranlaßt werden können. Die Löslichkeit kann durch einen Zusatz von Ammoniumoxalat herabgesetzt werden. Bei der *Trennung des Calciums vom Magnesium* sind folgende Momente zu berücksichtigen. Das Mg soll in der Lsg. nicht in größerer Konz. als $^1/_{50}$ n vorhanden sein. Man setzt die 10 fach äquivalente Menge NH_4Cl und eine hinreichende Menge Oxalsäure zur Bindung des Ca zu. Es ist zweckmäßig, die Dissoziation der Oxalsäure vorher durch Zusatz der 3- bis 4 fach äquivalenten Menge HCl herabzudrücken. Die mit einem Tropfen Methylorange gefärbte Lsg. wird sd. mit verd. NH_3 neutralisiert, mit einem großen Überschuß von Ammoniumoxalat versetzt, nach 4 Stdn. filtriert und mit ammoniumoxalathaltigem W. ausgewaschen. Die Bestimmung des Ca und Mg ist auf 0,1 bis 0,2 Proz. genau. *Dz.*

Strontium. Baryum.

Guntz. Über das metallische Strontium und sein Hydrür [2]). — Vf. hat durch Dest. von *Strontiumamalgam* im Vakuum metallisches, quecksilberfreies *Strontium* dargestellt. Erhitzt man Strontiumamalgam im H-Strome, so erfolgt Absorption des H bei einer höheren Temperatur als beim Ba, und es entsteht ein weißes *Strontiumhydrür*, SrH_2, schmelzbar bei Rotglut. Um reines Hydrür herzustellen, muß man erst durch Erhitzen des Amalgams Sr erhalten und dieses dann im H-Strome erhitzen. Die Eigenschaften des Sr sind ähnlich jenen des Ba. Es verbindet sich aber nicht so leicht mit flüssigem NH_3. *Dz.*

W. H. Bresler in Delft. Verfahren zur Herstellung von Strontiumcarbonat aus Strontiumsulfat. [D. R.-P. Nr. 120317] [3]). — *Strontiumsulfat* wird mittels äquivalenter Mengen Alkalicarbonat und freier CO_2 bei höherem Atmosphärendruck und entsprechend höherer Temperatur quantitativ in *Strontiumcarbonat* übergeführt. Nach einem Zusatzpatent [D. R.-P. Nr. 121973] [4]) wird das Verfahren durch Zusatz solcher Salze zu $SrSO_4$, die auf dieses lösend wirken, z. B. NaCl, verbessert und die Umsetzung beschleunigt. *Gthr.*

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 28, 71—89. — [2]) Compt. rend. 133, 1209—1210. — [3]) Patentbl. 22, 748. — [4]) Daselbst, S. 1092.

Guntz. Über die Darstellung des Baryums [1]). — Bei der Elektrolyse einer konz. $BaCl_2$-Lsg. bei Verwendung einer Hg-Kathode kann man in einigen Stunden mehrere kg eines *Baryumamalgams* mit 3 Proz. Hg erhalten. Unter gewissen Vorsichtsmaßregeln kann man das Hg abdestillieren und bei etwa 1000° reines *Baryum* erhalten. Das Metall ist unterhalb 1000° vollkommen geschmolzen; es ist frei von Hg und enthält nach der Analyse 97,72 bis 97,89 Proz. Ba. Auf der frischen Schnittfläche ist die Farbe silberweiß, das Metall ist wenig härter als Blei. Es schm. bei Rotglut und ist bei lebhafter Rotglut flüchtig. Wirft man ein Stückchen Ba auf geschmolzenes $BaCl_2$, so sinkt es in der Fl. unter, verflüchtigt sich dann und verbrennt mit grüner Flamme. Ba oxydiert sich rasch an der Luft und entzündet sich häufig an der Luft. Mit flüssigem NH_3 entsteht eine wenig beständige *Ammoniumverb.*, die auch durch Einw. von flüssigem NH_3 auf das 75 %ige Baryumamalgam erhalten werden kann. Ba zers. leicht W., absoluten A. und sogar eine Lsg. von Baryumalkoholat. *Dz.*

Guntz. Über das Baryumhydrür [2]). — Erhitzt man in einem eisernen Schiffchen Baryumamalgam im H-Strome auf fast 1400°, so entsteht *Baryumhydrür*, BaH_2, als geschmolzene graue Masse, D.° 4,21. Es schm. bei 1200° und verdampft dabei teilweise. In feuchter Luft bedeckt es sich mit einer Schicht von $Ba(OH)_2$. Beim Erhitzen im N-Strome entsteht Baryumnitrid, Ba_3N_2, im H-Strome wird es bei 1400° ohne Zers. langsam verflüchtigt. Durch W. erfolgt Zers. unter Bildung von $Ba(OH)_2$ und H. *Dz.*

Rudolf Heinz. Aus der Fabrikation von Baryumoxyd und Baryumsuperoxyd [3]). — Vf. bespricht, zum Teil mit Berücksichtigung einer Abhandlung von Wachtel [4]), die Fabrikation und einige neuere Vorschläge zur Herstellung von *Baryumoxyd* und *Baryumsuperoxyd*. Barythydrat wird hauptsächlich in Frankreich und in Deutschland erzeugt. Der Hauptproduzent in Baryumsuperoxyd ist Deutschland. *Dz.*

Leonard Dobbin. Die Löslichkeit von Baryumsulfat in Natriumthiosulfatlösungen [5]). — Von verschiedener Seite wurde bereits auf die Löslichkeit von *Baryumsulfat* in Natriumthiosulfatlsg. hingewiesen. Trotzdem wurde diese Tatsache häufig unberücksichtigt gelassen, was zu manchen unrichtigen Folgerungen führte. Bei der Rk. zwischen $KMnO_4$ und $Na_2S_2O_3$ gibt das Filtrat mit $BaCl_2$ einen in HNO_3 ll. Niederschlag. Diese Löslichkeit des gebildeten $BaSO_4$ ist auf die Ggw. von $Na_2S_2O_3$ zurückzuführen. *Dz.*

Kurt Arndt. Über Baryumnitrit [6]). — Alle bisher bekannten Darstellungsmethoden für Baryumnitrit, z. B. durch Glühen von $Ba(NO_3)_2$, Sättigen von Lsgg. von $Ba(OH)_2$ mit roten Stickoxyden, Kochen von $Ba(NO_3)_2$-Lsg. mit Bleischwamm, liefern kein reines, sondern stets mit Nitrat vermischtes *Baryumnitrit*. Nitrat und Nitrit lassen sich durch Umkristallisieren auch unter Verwendung von A. auf keine Weise voneinander vollständig trennen. Dagegen ist dem Vf. die Darstellung von Baryumnitrit gelungen durch Umsetzung von $AgNO_2$ mit $BaCl_2$, wobei

---

[1]) Compt. rend. **133**, 872—874. — [2]) Daselbst **132**, 963—966. — [3]) Chemikerzeit. **25**, 199—200. — [4]) Färberzeit. 1900, II, S. 113. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. **20**, 218—219. — [6]) Zeitschr. anorg. Chem. **27**, 341.

es nötig ist, mit reinem Sand zu schütteln, weil sonst ein Teil des $AgNO_3$ von dem gebildeten $AgCl$ umhüllt und der Rk. entzogen wird. Durch Erhitzen läßt sich der Kristallwassergehalt des Salzes ohne weiteres nicht bestimmen, weil von etwa 200° an weitere Zers. eintritt. Aber durch Auffangen des entweichenden H_2O in Chlorcalcium oder durch langes Erhitzen auf 125° ergab sich der Gehalt zu 1 Mol H_2O, so daß die Formel des Nitrits $Ba(NO_2)_2 + H_2O$ ist. Beim Eintrocknen der farblosen Lsg. färbt sich das Salz etwas gelb und reagiert dann schwach alkalisch, löst sich auch nicht mehr ganz klar in W. Der Smp. liegt bei 220°. *Ltm.*

E. Groschuff. Über Baryumoxalate. Studien über die Löslichkeit der Salze. IX.[1]). — *Neutrales Baryumoxalat.* Das *Dreieinhalbhydrat*, mikroskopisch kleine, zugespitzte feine, weiße Nadeln, erhält man am sichersten durch langsames Zufügen einer konz. Lsg. von 1 Tl. Ammoniumoxalat zu einer konz. Lsg. von 2 Tln. $BaCl_2$ bei 0°. Es ist bei 18° beständig. Das *Dihydrat* erhält man durch Zers. des sauren Oxalats $BaC_2O_4 . H_2C_2O_4 . 2H_2O$ mit W. Sechseckige Tafeln monoklinen Systems. Das *Hemihydrat* entsteht am besten in der Siedehitze; schräg abgeschnittene, regelmäßige, vierkantige Prismen. Das *Anhydrid* entsteht durch Erhitzen der Hydrate auf 140 bis 150°. Vom $BaC_2O_4 + 3^1/_2 H_2O$ lösen sich bei 0° in 1000 g Lsg. 0,058 g BaC_2O_4, bei 30° 0,170 g, vom $BaC_2O_4 + 2H_2O$ bei 0° 0,053 g, bei 30° 0,121 g, bei 73° 0,285 g BaC_2O_4, vom $BaC_2O_4 + {}^1/_2 H_2O$ bei 0° 0,087 g, bei 30° 0,140 g, bei 100° 0,211 g BaC_2O_4. Die Löslichkeit des Baryumoxalats in allen Modifikationen ist geringer, als den älteren Literaturangaben entspricht. *Saures Baryumoxalat*, $BaC_2O_4 . H_2C_2O_4 . 2H_2O$, wird durch W. zers., bei niedriger Temperatur unter Bildung von $BaC_2O_4 . 2H_2O$, bei höherer Temperatur unter Bildung von $BaC_2O_4 . {}^1/_2 H_2O$. Bei der Rk. bildet sich ein Gleichgewicht zwischen Oxalsäure, Baryumoxalat und W.; die Zersetzbarkeit steigt mit der Temperatur. *Dz.*

Bor.

N. A. Orlow. Über die Zusammensetzung des käuflichen amorphen Bors[2]). — Vf. fand in einem von Merck bezogenen Präparat glasige Körner von B_2O_3, etwas Fe und etwa 9 Proz. W., was einem Gehalt von etwa 20 Proz. H_3BO_3 entspricht. Bei 110° ist das W. noch nicht flüchtig. Vf. trocknet das B deshalb bei 110 bis 115°, bringt es in ein Rohr für Elementaranalyse, erhitzt und bestimmt das W. in üblicher Weise. Das von Moissan dargestellte B hat 50 Proz. freies B enthalten, ferner Bornatrium, Boreisen, Borwasserstoff, Borstickstoff und Borsäure. Ein solches Präparat scheint Fittica bei seinen Versuchen benutzt zu haben[3]). *H. D.*

F. Fittica. Über die Oxydation von Bor zu Siliciumdioxyd und die Reduktion von Borsäure zu Kieselsäure[4]). — Vf. hält Bor für eine Siliciumsauerstoffverb., die vielleicht noch chemisch gebundenen C enthält. Er beschreibt eingehende Versuche, durch die er zu dieser Meinung

---

[1]) Ber. 34, 3313—3325. — [2]) Chemikerzeit. 25, 465. — [3]) Daselbst, S. 259. — [4]) Daselbst, S. 929—930.

gekommen ist. Sie lassen sich nicht nachprüfen, da er sie nicht genau genug beschreibt, und würden auch bei der Nachprüfung sicher andere Resultate geben. Er glaubt, daß von seinem Bor bis zu 40 Proz. in SiO_2 umgewandelt wurden. *H. D.*

C. Councler. Über die vermeintliche Gewinnung von Siliciumdioxyd aus Bor und Kieselsäure aus Borsäure nach Fittica[1]). — Vf. ist der Ansicht, daß die von Fittica gefundene SiO_2 durch Verunreinigungen oder durch die benutzten Porzellanschalen in das Prod. von Fittica hineingekommen ist. Die DD. von BF_3 und BCl_3, sowie die Beständigkeit derselben sind schon allein ein Beweis gegen die alchimistischen Versuche Fitticas. *H. D.*

F. Fittica. Über die Oxydation von Bor und die Reduktion von Borsäure zu Siliciumverbindungen[2]). — Vf. behauptet, daß er sich von der Reinheit seiner Reagenzien sorgfältig überzeugt habe. Was die DD. der Borhaloide anlangt, so hofft er durch spätere Untersuchungen den Zwiespalt mit seiner Umwandlungshypothese aufzuklären. *H. D.*

C. Councler. Über die vermeintliche Zerlegung des Elementes Bor. Erwiderung an Herrn Professor Fittica[3]). — Vf. erhält seine Entgegnung mit Recht aufrecht. *H. D.*

W. Ramsay und H. S. Hatfield. Vorläufige Notiz über Borhydride[4]). — Vff. kühlten das aus Magnesiumborid und HCl entstehende Gas auf die Temperatur der flüssigen Luft ab, um das Borhydrid zu isolieren. Bei der tiefen Temperatur kondensieren sich aus dem Gase weiße Kristalle, die beim langsamen Erwärmen schmelzen und dann zu einem übel riechenden Gase sich verflüchtigen. Das Gas brennt mit grünlicher Flamme; seine D. ist 19,36; es ist sehr beständig, in W. unl. Vff. zersetzten das Gas durch elektrische Funken, wobei sich B abschied und oft zwischen den Elektroden eine leitende Brücke bildete. Das Gas vermehrte dabei sein Vol. um 50 Proz.; hieraus und aus der allerdings sehr ungenauen Wägung des abgeschiedenen B ist zu schließen, daß das Gas die Zus. B_3H_3 hat. Der restierende H_2, der noch immer mit grüner Flamme brennt, wurde nochmals gekühlt und gab wieder einen festen Körper, der sich aber nicht sammeln ließ. Weitere Messungen machen wahrscheinlich, daß der H_2 noch 26,5 Proz. eines anderen Borhydrids, des BH_3, enthielt. Übrigens scheint es noch ein zweites Gas der Zus. B_3H_3 zu geben, das durch festes KOH und konz. H_2SO_4 unter Volumvermehrung zers. wird. Funkeneinw. erzeugt B-Abscheidung. Folgende Borhydride sind wahrscheinlich existenzfähig:

BH_3,	$H_2B.BH_2$,	$H_2B.BH.BH_2$ gesättigt
	$HB:BH$,	$H_2B.B:BH$ ungesättigt

BH / HB—BH (Dreiring) cyklogesättigt, BH / B═B (Dreiring) cykloungesättigt

Die beständige Verb. B_3H_3 (das „Cyklotriboren") ist wahrscheinlich die cyklogesättigte, das unbeständige („Triboren") die ungesättigte Verb. — Der Rückstand enthielt schließlich auch noch Borhydride, die aber nicht

---

[1]) Chemikerzeit. 25, 977—978. — [2]) Daselbst, S. 978. — [3]) Daselbst, S. 1029. — [4]) Chem. News 83, 296—297; Proc. Chem. Soc. 11, 152—154.

isoliert werden konnten; er spaltete beim Erhitzen mit HCl noch H_2 ab, das grün brannte. *H. D.*

Charles Clifton Moore in Liverpool. Verfahren zur Herstellung von Borsäure aus Rohboraten unter gleichzeitiger Gewinnung von Chloraten. [D. R.-P. Nr. 118073][1]). — Das *Rohborat* wird in W. suspendiert und Cl in die Mischung geleitet. Die *Borsäure* scheidet sich in der Kälte ab. *Gthr.*

F. W. Skirrow. Über die Flüchtigkeit der Borsäure mit Wasserdämpfen[2]). — Borsäure destilliert mit W. über, was wegen der außerordentlichen Schwerflüchtigkeit der B_2O_3 merkwürdig ist. Um zu untersuchen, in welcher Form sie überdestilliert, destillierte Vf. Borsäurelsgg. verschiedener Konz. und fand, daß zwar die Menge der überdestillierten $B(OH)_3$ mit der Konz. der Lsg. wächst, aber langsamer als diese. Die in der Lsg. vorhandenen Hydrate $H_2B_4O_7$ und $H_2B_2O_4$ nehmen in der Lsg. mit wachsender Konz. relativ stark zu; wären diese die flüchtigen Hydrate, so müßte die Verflüchtigung mit der Konz. ebenfalls relativ zunehmen. H_3BO_3 nimmt jedoch in der Lsg. mit der Konz. relativ ab, und daraus, sowie auch aus Dampfdruckmessungen ist zu schließen, daß dies das flüchtige Hydrat ist. Es herrschen also (Vf. begründet das noch näher) in der Lsg. die Gleichgewichte:

$$2\,H_3BO_3 \rightleftarrows 2\,H_2O + H_2B_2O_4 \qquad 4\,H_3BO_3 \rightleftarrows 5\,H_2O + H_2B_4O_7$$
$$H_3BO_3\ (\text{gelöst}) \rightleftarrows H_3BO_3\ (\text{Dampf})$$
H. D.

F. Hundeshagen. Aktivierung von Borsäure[3]). — Vf. teilt einen Fall mit, wo durch Vermischung zweier alkalischer Lsgg. eine saure Lsg. entsteht, und einen anderen, wo durch Vermischen zweier saurer eine alkalische Lsg. entsteht. Gießt man eine mit Phenolphtaleïn gefärbte Boraxlsg. und eine schwach alkalische Glycerinlsg. zusammen, so entsteht eine farblose, stark saure Lsg. Gibt man eine mit Glycerin sauer gemachte Boraxlsg. und schwach saures W. zusammen, beide durch Phenolphtaleïn farblos, so entsteht eine stark rote alkalische Lsg. Vf. glaubt, daß man die Borsäure durch Glycerin, Erythrit, Quercit, Mannit usw. „aktivieren" kann. Er bespricht das Verhalten der gewöhnlichen und aktivierten Borsäure gegen verschiedene Indicatoren. — Wie Kauffmann in der Diskussion zu dem Vortrag ausführt, handelt es sich um Bildung von komplexen esterartigen Säuren, die stärker sind als die einfache Borsäure. *H. D.*

G. Garnielli. Über die Verfahren zur qualitativen Analyse der Borsäure[4]). — Vf. bespricht die bekannten Bestimmungsverfahren, von denen die von Berzelius und von Stromeyer vorgeschlagene Fällung des B als Borfluorkalium unzuverlässig ist. Das Verfahren von Rosenbladt und Gooch, bei dem die Flüchtigkeit der Borsäureester benutzt ist, gibt bei vorsichtiger Ausführung gute Resultate. Die volumetrische Methode von Thomson ist schnell und genau und ebenso gibt die spektroskopische Methode von Föhr gute Resultate bei Ggw. von viel Borsäure. Die von Smith angegebene Methode läßt sich am besten in folgender Weise ausführen: Zu 10 ccm einer etwa 4 %igen Boraxlsg.

---

[1]) Patentbl. 22, 376. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 37, 84—90. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 73. — [4]) Gazz. chim. ital. 31, I, 544—553.

fügt man 2 ccm einer 6%igen $MnSO_4$-Lsg. und 30 ccm A. Nach halbstündigem Stehen saugt man ab und wäscht das $MnSO_4$ mit konz. A. aus dem Niederschlag aus. Die vereinigten Filtrate werden zur Trockne verdampft, mit W. aufgenommen, mit $ZnSO_4$-Lsg. versetzt, angesäuert, gekocht, mit überschüssiger titrierter $KMnO_4$-Lsg. versetzt, zu einem bestimmten Vol. mit W. aufgefüllt, geschüttelt und das $KMnO_4$ mit Oxalsäure zurücktitriert. *H. D.*

A. Partheil und J. A. Rose. Eine direkte gewichtsanalytische Bestimmung von Borsäure [1]). — Das Verfahren beruht auf der Verteilung von Borsäure zwischen W. und Ä. 100 g trockener Ä. lösen 0,0077 g Borsäure, mit W. gesättigter Ä. dagegen 0,188 g. Das Verteilungsverhältnis der Borsäure zwischen W. und Ä. beträgt 34,2 : 1 bei 26°. Vff. konstruierten einen App., der ohne Abbildung sich nicht kurz beschreiben läßt, mit dem sie die Verteilung vornahmen. Die nachherige Bestimmung der Borsäure in der Ä.-Lsg. kann nicht durch Abdampfen des Lösungsmittels geschehen, denn sie verflüchtigt sich mit den Dämpfen von Ä., A. und W. Wenn man aber den Ä. im Vakuum über H_2SO_4 absaugt, so tritt kein Verlust an Borsäure ein. Vff. erhielten nach dieser Methode gute Analysenresultate bei borhaltigen Erzen, sowie bei der Bestimmung von Borsäure in Nahrungsmitteln. Doch dürfen H_2SO_4, H_3PO_4, HNO_3, $ZnCl_2$, As_2O_3, sowie viel Fe nicht zugegen sein. *H. D.*

Lührig. Über die maßanalytische Bestimmung der Borsäure [2]). — Vf. hat die Methode von Jörgensen [3]) zur Bestimmung der *Borsäure* geprüft und findet die Angaben von Beythien und von Hempel bestätigt. Die Methode liefert hinreichend genaue Werte, ist einfach zu handhaben und läßt sich auch bei der Untersuchung borsäurehaltiger Fleischwaren unbedenklich benutzen. Gewisse Versuchsbedingungen und Konzentrationsverhältnisse sind allerdings hierbei einzuhalten. Selbst längeres Kochen mit aufgesetztem Trichter ließ merkliche Verluste nicht erkennen. Wenn man bei Fleischkonserven das Jörgensensche Verfahren nicht für ausreichend hält, so kann man es mit demjenigen von Gladding vereinigen; man erhält dann auf umständlicherem Wege genauere Resultate. Bei Verarbeitung von Fleischkonserven durchfeuchtet man dieselben vor dem Veraschen mit starker Alkalilauge und etwas Soda und dampft ein. *Tr.*

Jules Wolff. Über das Ferrinatriumsalicylat und die Bestimmung der Borsäure in den Boraten der Alkalien und Erdalkalien [4]). — Einen sehr guten Indicator für Borsäure erhält man, wenn man eine konz. neutrale Natriumsalicylatlsg. mit frisch gefälltem $Fe(OH)_3$ sättigt; eine kurze Erwärmung auf 80° genügt zur Sättigung; wahrscheinlich entsteht ein Doppelsalz von Fe und Na, und zwar ist das Fe an das Phenolhydroxyl, das Na an das Carboxyl gebunden. Zur Bestimmung läßt man zu der Lsg. des Natriumborats, die $^1/_2$ bis 1 ccm des Indicators enthält, H_2SO_4 oder HCl zutropfen. Nach Eintritt der violetten Farbe titriert man vorsichtig mit n-NaOH, bis ein Tropfen den Umschlag zu Krappgelb erzeugt. Nun setzt man 20 ccm Glycerin und etwas konz. Phenolphtaleïn zu und titriert

[1]) Ber. 34, 3611—3612. — [2]) Pharm. Centr.-H. 42, 50—56. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 5; vgl. JB. f. 1898, S. 277. — [4]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 4, 157—160; vgl. auch JB. f. 1900, S. 270.

mit der NaOH zu Ende. Der Umschlag ist sehr scharf, und die Resultate sind gut. Calciumborat wird zunächst mit 1 ccm konz. HCl pro 2,5 g im W.-Bade versetzt. Hier gibt der Indicator zuweilen eine Orangefärbung; man fügt dann HCl bis zur Violettfärbung zu. Etwa vorhandenes Carbonat wird durch Kochen am Rückflußkühler ausgetrieben; dann wird wie oben titriert. Ist Tonerde vorhanden, so muß man sie entfernen, da sie den Farbenumschlag undeutlich macht. Man fällt sie durch NH_3 in geringem Überschuß, läßt den Niederschlag auf dem W.-Bade absitzen, filtriert, treibt das NH_3 durch NaOH aus und bestimmt wie oben. Aluminiumsalze stören übrigens auch den Farbenumschlag von Methylorange. *H. D.*

E. Zschimmer. Zur Analyse der italienischen rohen Borsäure [1]). — Vf. bespricht die handelsübliche Analysenmethode der rohen Borsäure, wie sie aus den toskanischen Soffionen gewonnen wird; man bestimmt das W. und den in A. unl. Rückstand und spricht die Differenz als H_3BO_3 an. Die reine Borsäure verliert nach Vf. bei 50° noch kein W., bei 70° jedoch erheblich; rohe Borsäure zeigt bei 70° eine starke Gewichtsabnahme, aber durch Trocknen bei 50° erhält man keine Gewichtskonstanz. Man muß nach dem Trocknen noch im Exsiccator über H_2SO_4 die Trocknung fortsetzen. Übrigens läßt sich die Borsäure mit Phenolphtaleïn als Indicator mit Barytlauge titrieren, wenn man Glycerin zugibt. Da die rohe Borsäure meist viel SO_4 enthält, so muß man dasselbe bestimmen und von der zur Titration benutzten Barytlauge die entsprechende Menge in Rechnung setzen. Vf. führt die Methode im einzelnen aus. *H. D.*

A. de Schulten. Synthese des Ulexits (Boronatriumcalcit [2]). — Aus einer gemischten Lsg. von $CaCl_2$ mit überschüssiger, kalt gesättigter Natriumboratlsg. fällt ein Niederschlag aus, der nach $^1/_2$ bis 1 Monat aus dem amorphen in den kristallinischen Zustand übergeht. Vf. wusch ihn mit kaltem W., preßte ihn zwischen Fließpapier ab und trocknete ihn an der Luft. Die Nadeln, $D.^{15} = 1{,}955$, haben die Zus. $Na_2O . 2CaO . 5B_2O_3 . 16H_2O$. Sie lösen sich langsam in kaltem W. und verlieren beim Erhitzen ihr Kristallwasser. Smp. bei Rotglut. *H. D.*

S. Tanatar. Über Perborate [3]). — Constam und Bennett haben im vorigen Jahre [4]) aus ihren Versuchen über die Konstitution der Perborsäure geschlossen, daß die Säure entgegen der Angabe von Tanatar [5]) durch Elektrolyse von Boraten nicht entstehen könne. Das Oxydationsvermögen der elektrolysierten Boratlsg. rühre von elektrolytisch gebildetem H_2O_2 her. Vf. wendet sich dagegen. Er hat durch Verteilungsversuche zwischen Ä. und W. konstatiert, daß die Boratlsg. mehr H_2O_2 löst als W., woraus zu schließen sei, daß Borat + H_2O_2 stets Perborat bildet. Auch seien die analytischen Methoden von Constam und Bennett nicht geeignet, H_2O_2 von HBO_3 zu unterscheiden. *H. D.*

E. J. Constam und J. Cora Bennett. Zur Kenntnis der Hyperborate. Erwiderung an Herrn Tanatar [6]). — So geringe Mengen H_2O_2,

---

[1]) Chemikerzeit. 25, 44—45, 67—68. — [2]) Compt. rend. 132, 1576—1577. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 26, 345—346. — [4]) Daselbst 25, 265; JB. f. 1900, S. 272. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 29, 162; JB. f. 1899, S. 646. — [6]) Zeitschr. anorg. Chem. 26, 451.

wie sie bei der Elektrolyse von Boratlsgg. erhalten werden, bilden in einer Lsg. von Borat und NaOH keine Spur von Perborat. *H. D.*

Alfred Stock und Otto Poppenburg. Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Borbromid[1]. — Vff. haben das neutrale und das saure Borsulfid durch Einleiten von H_2S in eine Lsg. von BBr_3 in Schwefelkohlenstoff bei 50° hergestellt. Sie beschreiben einen dazu geeigneten App., der für alle Fälle gut geeignet ist, bei denen sich das Prod. leicht mit verflüchtigt und durch Auskristallisieren die Röhren verstopft; er ist so konstruiert, daß das aus dem Kühler zurückkehrende Destillat die Kristalle wieder mit herunterwäscht. — Während man durch Einleiten von H_2S in Borchlorid kein Sulfid bekommt (die Rk. beginnt erst bei dunkler Rotglut), reagieren H_2S und BBr_3 leicht aufeinander. Der der Lsg. zugeführte H_2S wird vorher mit CS_2 gesättigt, damit der im App. befindliche CS_2 durch den entweichenden überschüssigen H_2S nicht mitgenommen wird. Die Rk. setzt sehr stark ein, und HBr entweicht in großen Mengen; die Rk. verlangsamt sich aber dann und ist bei Anwendung von 50 g BBr_3 erst nach sechstägigem Durchleiten vollendet. Die resultierende Lsg. wurde im Vakuum abgedampft und die Kristalle aus CS_2 oder Bzl. umkristallisiert. Es war *Sulfometaborsäure*, $H_2B_2S_4$, entstanden. Eigenschaften: H_2S-Geruch, weiße Nadeln, durch W. heftig zerfallend, auch auf A. und Ä. reagierend; 5 Tle. lösen sich in w. Bzl. oder CS_2, in kaltem CS_2 schwer l., Smp. etwa 140°. *Borsulfid*, B_2S_3, entsteht, wenn man die $B_2S_3H_2S$ auf 300° erwärmt. — Die Analyse der Sulfometaborsäure gelingt, wenn man sie mit KOH vorsichtig zers. und die Borsäure mit $Ba(OH)_2$-Lsg. titriert (Mannitzusatz). Den S kann man als Ag_2S fällen und letzteres reduzieren und als metallisches Ag wägen. Auch die Zers. bei 300° kann zur Analyse dienen; man fängt den entweichenden H_2S in Silberlsg. auf. Das Mol.-Gew. der $H_2B_2S_4$ müßte 152 sein; eine kryosk. Bestimmung in Bzl.-Lsg. ergab 145. *H. D.*

Tarible. Über Verbindungen von Borbromid mit den Phosphorchloriden[2]. — Vf. hat eine Verb. der Formel $PCl_3B_2Br_6$ dargestellt, die sich leicht aus den Komponenten PCl_3 und BBr_3 bildet. Es sind farblose Kristalle vom Smp. 58°, l. in CS_2, Chlf.; die Verb. absorbiert NH_3 sehr schnell, wobei eine weiße kristallinische Verb. entsteht. Beim Erhitzen auf Rotglut in O_2-atm. zers. sie sich. Beachtenswert ist, daß die Verb. $PCl_3B_2Br_6$ sich leicht in den Komponenten löst und daraus wieder unverändert auskristallisiert, so daß es keine Verbb. zwischen beiden Stoffen von anderer Zus. zu geben scheint. — Schwerer bildet sich die analoge Verb. $PCl_5B_2Br_6$, nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern erst bei Rotglut. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 151°, sind l. in CS_2. W. zers. sie in B_2O_3, HCl, HBr und H_3PO_4. Die Absorption von NH_3 gibt ein weißes amorphes Pulver. Auch diese Verb. kristallisiert aus ihrer Lsg. in BBr_3 unverändert aus. *H. D.*

Tarible. Einwirkung von Borbromid auf die Phosphorjodide und auf die Haloide von Arsen und Antimon[3]. — Die Untersuchung ist eine Fortsetzung der Darst. von Phosphorchloridborbromid (voriges Referat). Auch PJ_2 reagiert leicht mit $BrBr_3$ unter Bildung einer Verb.

---

[1]) Ber. 34, 399—403. — [2]) Compt. rend. 132, 83—85. — [3]) Daselbst, S. 204—207.

PJ_2BBr_3, l. in BBr_3, Chlf. und CS_2. Die gelben Kristalle geben bei 130° J_2 ab, schmelzen bei 145°. W. zers. sie heftig unter Bildung von B_2O_3, HBr, HJ und H_3PO_4. Die Absorption von NH_3 gibt ein weißes Pulver. Dieselbe Verb. entsteht auch beim Erhitzen von PJ_3 mit BBr_3 unter Abscheidung von J_2. — Anders verhalten sich die Haloide von As und Sb. $AsBr_3$, AsJ_3, AsJ_5, $SbBr_3$ und SbJ_3 lösen sich leicht in BBr_3, ohne daß eine Verb. entsteht (d. h. eine solche kristallisiert nicht aus). $AsCl_3$ und $SbCl_3$ sollen sich mit dem BBr_3 unter Austausch der Haloide umsetzen, doch sind die Versuche nach Ansicht des Referenten nicht beweisend für solchen Umsatz. Es ist das wohl nur eine Löslichkeitsfrage der vier möglichen Verbb. *H. D.*

Alfred Stock. Über die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Borbromid [1]. — Vf. beschreibt die Darst. einer Verb. von Arsenwasserstoff und Borbromid von der Formel BBr_3H_3As, sowie einen für die Darst. geeigneten App. 10 bis 15 ccm H_3As, durch Zersetzen von Zn_3As_2 mit verd. H_2SO_4 gewonnen, werden in dem App. verflüssigt, auf — 80 bis — 100° abgekühlt und nach und nach BBr_3 tropfenweise zugegeben; während der Operation wird H_2 durch den App. geleitet. Nach vollendeter Rk. läßt man die Temperatur langsam bis zur Zimmertemperatur zunehmen, wobei sich das überschüssige H_3As verflüchtigt, und bringt das Prod. durch Neigen des App. in ein mit dem App. verbundenes Wägegläschen. Das Prod. ist weiß, amorph, sublimiert bei schwacher Erwärmung zu stark lichtbrechenden glitzernden Kristallen, hexagonale Prismen und Tafeln; bei stärkerer Erwärmung zers. es sich, ohne zu schmelzen. Gegen O_2 ist es sehr empfindlich, entzündet ihn noch bei — 30°. Dabei bildet sich B_2O_3, HBr, As und $AsBr_3$, vielleicht nach den drei gleichzeitig verlaufenden Rkk.:

$$4\,BBr_3H_3As + 3\,O_2 = 2\,B_2O_3 + 12\,HBr + 4\,As$$
$$2\,BBr_3H_3As + 3\,O_2 = B_2(OH)_6 + 2\,AsBr_3$$
$$3\,BBr_3H_3As + 3\,O_2 = 3\,HBO_2 + 6\,HBr + As_2 + AsBr_3$$

Doch weist die Entzündlichkeit darauf hin, daß vielleicht noch BH_3 entsteht, das zwar nicht bekannt ist [2]), aber ähnlich wie SiH_4 ein selbstentzündliches Gas sein dürfte; denn beim H_3As und den übrigen obigen Prodd. hat man die Selbstentzündlichkeit nie beobachtet. BBr_3H_3As zers. sich bei 0° langsam in seine Komponenten, beim Überleiten indifferenter Gase in As, BBr_3 und H_2. Dasselbe geschieht auch nach langer Zeit unter Lichtabschluß im geschlossenen Rohre. Bei 20° entsteht zuerst reines H_3As, bei höherer Temperatur beginnt auch H_2 zu entweichen, und bei 90° bleibt ein Gemisch von BBr_3 und As übrig. W. zers. es in $B(OH)_3$, HBr und H_3As; konz. HNO_3 oxydiert es, und in Br_2 oder Cl_2 beginnt es zu brennen, im letzteren Falle vielleicht unter Bildung von BBr_3AsCl_3. $AsCl_3$ macht bei — 50° HCl frei, wobei sich As abscheidet, auch entsteht BCl_3 und $AsBr_3$. Mit NH_3 entsteht ein *Ammoniakborbromid*, $2\,BBr_3 . 9\,NH_3$, das bereits bekannt ist. Durch CS_2 wird das BBr_3H_3As nicht gelöst, aber es löst sich leicht in BBr_3 und in H_3As. Vf. beschreibt eine Methode zur Analyse. Er benuzt dazu die langsame Zers. im H_2-Strome. *H. D.*

---

[1]) Ber. **34**, 949—956. — [2]) Vgl. jedoch Ramsay und Hatfield, S. 424.

Alfred Stock und Martin Blix. Über das Borimid, $B_2(NH)_3$[1]. — Bei der auf S. 428 beschriebenen Darst. von Sulfometaborsäure gelangt man nach längerer Einw. zu der Doppelverb. $BBr_3B_2S_3$, die von H_2S schwer angegriffen wird. Am besten erhält man sie durch Auflösung des oben genannten Borsulfidsulfhydrats in überschüssigem BBr_3 und Eindampfen im Vakuum. Es sind farblose Kristalle, Smp. über 100°, Zerfall bei höherer Temperatur, sowie beim Kochen in Lsg. Ferner gewannen Vff. Kristalle der Doppelverb. $B_2S_3BCl_3$. Zur Imiddarst. bedurften Vff. großer Mengen von flüssigem NH_3, das rein und trocken sein mußte. Sie gewannen es aus einem Gemenge von NH_4Cl und nur teilweise gelöschtem Marmorkalk. Das Gemenge kam in einen Glaskolben, dessen Gummistopfen ein mit Hg abgeschlossenes Sicherheitsrohr trug, sowie ein Gasableitungsrohr, welches zu der Heizflamme führte und nach Art der Thermostaten dieselbe je nach dem im Kolben vorhandenen Druck automatisch regelte. Das entweichende NH_3 ging durch eine Glycerinflasche, wo die Blasen gezählt werden konnten, und dann durch mehrere Trockentürme mit CaO und Natronkalk, schließlich an einem 4 m langen Na-Draht entlang. Die Verflüssigung geschah mit A. und flüssiger Luft. Vff. beschreiben noch Einzelheiten einer Methode, nach der man die Einw. des NH_3 auf andere Körper praktisch vollziehen kann, und konstruierten ein Gefäß dazu, aus dem man sogleich die Lsg. filtrieren kann. — Verflüssigt man NH_3 über $H_2B_2S_4$, so entsteht nach mehrstündigem Schütteln eine gelbe Lsg., die beim Verdampfen des NH_3 gelbe Kristalle der Zus. $B_2S_3 . 6NH_3$ hinterläßt. W. zers. sie zu einer gelben Lsg.; Borsulfid, welches man aus dem Sulfhydrat durch Erhitzen im H_2-Strome auf 300° erhält, ist fast unl. in flüssigem NH_3; Einw. von NH_3-Gas bei Zimmertemperatur gibt hellgelbe Prodd. von wechselnder Zus. Durch Erhitzen in einem trockenen H_2- oder NH_3-Strom auf 120° zerfällt das *Borsulfidammoniak* in $(NH_4)_2S$ und Borimid, $B_2(NH)_3$, ein weißes, lockeres Pulver. Es enthält etwas S, der sich durch CS_2 nicht herauslösen läßt. Nach bestimmten, von Vff. angegebenen Versuchsbedingungen läßt sich die Mitabscheidung von S ziemlich klein machen. W. zers. das Imid unter starker Erwärmung in Borsäure und NH_3; zwischen 121 und 131° beginnt es NH_3 zu entwickeln, bei höherer Temperatur liefert es NH_3 und *Borstickstoff*, BN. Es ist unl. in absolutem A., Ä. und CS_2. Vff. versuchten es durch Erhitzen in Boramid überzuführen, erhielten aber einen schleimigen Körper von unbekannter Zus. Mit flüssigem, trockenem HCl bildet es *Borimidchlorhydrat*, $B_2(NH)_3 . 3HCl$, als schweres weißes Pulver, das von W. zers. wird. Es zerfällt beim Erhitzen in BN, HCl und NH_4Cl. Läßt man eine Lsg. von S in flüssigem NH_3 auf das Imid bei 100° einwirken, so erhält man eine dunkelblaue Lsg. mit violettem Stich, die beim Eindampfen einen blauen, beständigen, amorphen Körper hinterläßt. Er löst sich in W. zu einer violetten Lsg., deren Farbe nach und nach verschwindet, bei Zuführung von Säuren sofort. In alkoh. Lsg. ist der Körper beständiger, in CS_2 ist er unl. Diese Rk. ist geeignet zum qualitativen Nachweis von S; mit H_2S tritt sie nicht ein. Die Verb. $B_2S_3 . 6NH_3$ färbt flüssiges NH_3 beim Erhitzen grün, wobei ein weißes Prod. ausfällt, wahrscheinlich

[1]) Ber. **34**, 3039—3047.

Borimid. — Der nach der oben beschriebenen Rk. gewonnene Borstickstoff scheint reaktionsfähiger zu sein als der gewöhnliche. Von W., verd. NaOH und NH_3-Lsg. wird er zers., wobei NH_3 entweicht. Glühen überführt ihn in einen indifferenten, wahrscheinlich höher mol. Borstickstoff. Vf. glauben, daß ihr Borimid das erste anorganische Imidderivat eines Metalloids ist; das von Liebig und Wöhler beschriebene Phospham verändert sich weder beim Erhitzen, noch durch Einwirken von W. und Säuren und hat nach Ansicht der Vff. nicht die Formel PN_2H, die ihm seine Entdecker zugeschrieben haben. *H. D.*

Aluminium.

Joseph W. Richards. Aluminium auf der Pariser Ausstellung (1900)[1]. — Vf. gibt einen Bericht über die Entw. der Aluminiumindustrie von der ersten Pariser Ausstellung (1855), auf welcher St. Claire Deville zum ersten Male Al in größerer Menge vorführte. Der Bericht lehrt, wie das Al, wenn auch in anderem Sinne, als Deville es beabsichtigte, in der Technik eine weitgehende Verwendung gefunden hat, seit es gelungen ist, den Preis desselben zu reduzieren. *Tr.*

Berthelot. Über die Verbrennungswärme des Aluminiums[2]. — Auf dem gewöhnlichen Wege, selbst unter Benutzung von Campher, ließ sich beim Al die Verbrennungswärme nicht bestimmen. Es gelingt aber, wenn man vom Aluminiumcarbid ausgeht, jedoch auch nicht immer. Vf. fand für Al_2 (54) + 375,8 bzw. 384,7, als Mittelwert 380,2 Cal. *Tr.*

Pietro Spica. Über die angebliche Veränderung der Eigenschaften des Aluminiums[3]. — Veranlaßt durch eine Mitteilung von Le Bon, die über die Veränderung der chemischen Eigenschaften einiger Elemente handelt, nimmt Vf. frühere Versuche wieder auf und wiederholt einige des genannten Autors. Schüttelt man Al-Blech mit Hg 5 bis 7 Min. lang, so beobachtet man Tonerdestreifen. Dieselben entstehen nach Entfernung der gebildeten Tonerde an derselben Stelle, aber langsamer und nicht mehr als zweimal wieder, wenn man von neuem mit Hg schüttelt. Die Zers. des W. tritt nur ein, wenn Al mit Hg längere Zeit in Berührung war, und läßt mit der Zeit nach. Bringt man ein Al-Blech in ein Bad, das wenig $HgCl_2$ und HCl enthält, und nimmt es nach einigen Minuten heraus, so tritt sehr rasch Oxydation und zersetzende Wirkung des W. auf, doch verlieren sich diese Eigenschaften bei 2- bis 3maliger Behandlung. Eine Veränderung der chemischen Eigenschaften des Al liegt nach Vf. nicht vor. *Tr.*

Carlo Formenti und Mario Levi. Einwirkung von Aluminium auf Salzlösungen und auf einige geschmolzene Salze[4]. — Aus den zum Teil schon früher beschriebenen Versuchen mit Salzen der verschiedenen Elemente schließen Vff., daß Al als Reduktionsmittel alle bisher zu diesem Zwecke benutzten Metalle übertrifft. Al tritt nicht immer vollständig an Stelle des Metalls im Salz, sondern ist oft dem

[1]) J. Frankl. Inst. 151, 107—114. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 22, 479—482. — [3]) Gazz. chim. ital. 31, II, 67—72; Boll. chim. farm. 40, 341—345. — [4]) Boll. chim. farm. 40, 689—696; Ref. Chem. Centr. 72, II, 1298.

red. Metall beigemengt. In anderen Fällen entsteht aus dem abgeschiedenen Metall ein basisches Salz, oder es oxydiert sich, oder Al bildet mit einigen Sulfaten Alaune. Mit einer wäss. $AlCl_3$-Lsg. gibt es unter H-Entw. ein Subchlorürhydrat. Je größer die Differenz zwischen der Verbindungswärme des Al und der des anderen Metalls ist, um so leichter bewirkt Al die Reduktion eines Metalls. *Tr.*

Harry Schmidt in St. Gallen. Verfahren zum Löten von Aluminium. [D. R.-P. Nr. 123841] [1]). — Das Verfahren zum Löten von *Aluminium* oder zum Überziehen desselben mit anderen Metallen ist dadurch gekennzeichnet, daß wasserfreie Haloidsalze des Sn, z. B. $SnCl_2$, als Flußmittel Verwendung finden. *Gthr.*

Ferd. Krieger in Berlin. Verfahren zum Löten von Aluminium und Aluminiumlegierungen. [D. R.-P. Nr. 117687] [2]). — Als *Flußmittel* finden Verwendung *Nitrate* oder *Nitrite* der *Alkalien*, unter Umständen in Verb. mit HNO_3. *Gthr.*

Ferd. Krieger in Berlin. Lötkolben zum Löten von Aluminium. [D. R.-P. Nr. 123897] [3]). — Der Kolbenkörper des Lötkolbens besteht aus Ni oder Co oder aus Legierungen dieser Metalle mit Fe. *Gthr.*

Ernst Schneider in Lüdenscheid. Verfahren zur Vorbereitung von aus Aluminium geprägten Gegenständen zum Löten mit Zinn. [D. R.-P. Nr. 118968] [4]). — An den Lötstellen werden kleine Messingstücke in das Al hineingepreßt, so daß diese dann das Löten mit Sn ermöglichen. *Gthr.*

Hans Goldschmidt. Aluminothermisches Schweißverfahren mit Hilfe eines automatisch wirkenden Abstichs [5]). — Es handelt sich in dieser Arbeit um eine ausführliche und durch Abbildungen erläuterte Beschreibung eines automatischen Thermitverfahrens. Die in einem Tiegel befindliche Thermitmenge wird zur Entzündung gebracht und fließt, indem sie, wenn ein gleichmäßiger Schmelzfluß entstanden ist, ein Verschlußblech von bestimmter Stärke schm., aus dem trichterförmigen Tiegel auf die zu verschweißenden Fe-Stücke. *Tr.*

Das Aluminiumschweißverfahren der Firma W. C. Heraeus und der Ersatz von Apparaten und Gerätschaften aus Kupfer durch solche aus Aluminium [6]). — Es wird in dieser Mitteilung darauf hingewiesen, daß bei dem genannten Schweißverfahren die verschweißten Stellen nicht bloß dem Auge unkenntlich sind, sondern auch jedwede Bearbeitung vertragen, und daß sich Al in der Technik an Stelle von Cu vielfach verwenden läßt. *Tr.*

Eduard Mies in Büdesheim, Rheinhessen. Verfahren zum Niederschlagen von Metallen auf Aluminium. [D. R.-P. Nr. 123443] [7]). — Nach dem Hauptpatent [D. R.-P. Nr. 113816] [8]) wird *Aluminium* mit einer angesäuerten Lsg. von schwefelsaurem Mg und phosphorsaurem Na vorbehandelt. Letzteres Salz kann durch Phosphorsäure und deren Salze, ersteres durch alle das Al angreifenden Verbb. ersetzt werden. Als solche kommen diejenigen in Betracht, die in der angesäuerten Phosphatlsg. l. sind. *Gthr.*

---

[1]) Patentbl. 22, 1430. — [2]) Daselbst, S. 437. — [3]) Daselbst, S. 1461. — [4]) Daselbst, S. 591. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 935—943. — [6]) Chemikerzeit. 25, 69. — [7]) Patentbl. 22, 1368. — [8]) Daselbst 21, 1364; JB. f. 1900, S. 396.

Anson G. Betts in Lansingburgh, V. St. A. Verfahren zur Herstellung von Metallüberzügen auf Aluminium oder dessen Legierungen. [D. R.-P. Nr. 125674] [1]). — Das trockene Salz des Metalls, mit dem *Aluminium* überzogen werden soll, wird geschmolzen, und mit der Schmelze wird die Al-Fläche in Berührung gebracht. Hierbei schlägt sich das in dem geschmolzenen Salz enthaltene Metall auf dem Al nieder. *Gthr.*

B. Setlik. Über galvanische Niederschläge auf Aluminium [2]). — Vf. hat die verschiedenen, zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Methoden geprüft und gefunden, daß dem Galvanisieren eine passende Reinigung (10%ige NaOH, 5%ige HCl) vorauszugehen hat. Durch Kochen von gut gereinigtem Al mit einer schwach sauren Lsg. von milchsaurem Cu erhält man nach Vf. einen blanken und gut haftenden Cu-Überzug auf Al. Das milchsaure Cu bereitet man aus $CuSO_4$ und milchsaurem Ca. *Tr.*

O. Brunck. Über einige kristallisierte, metallische Verbindungen des Aluminiums [3]). — Vf. beschreibt folgende Legierungen. *Kupfer-Aluminium*, Cu_4Al_9, entsteht beim Schmelzen gleicher Gewichtsteile Cu und Al, bildet lange, spießige Kristalle (D. 4,118) von silberweißer Farbe, starkem Glanz, die sehr spröde sind und erhalten werden, wenn man, sobald die Schmelze zu erstarren beginnt, den noch flüssigen Teil abgießt. Wird von HNO_3 schwer, von HCl und Königswasser leicht angegriffen. *Eisen-Aluminium*, $FeAl_3$, aus 1 Tl. Fe und 3 Tln. Al und Behandlung des Regulus mit 2%iger HCl in spießigen, eisengrauen Kristallen (D. 3,734) gewonnen. *Nickel-Aluminium*, $NiAl_3$ (aus 1 Tl. Ni und 6 Tln. Al, Behandeln mit 3%iger HCl), glänzende, federförmige Kristalle, l. in konz. HCl (D. 3,681). *Kobalt-Aluminium*, Co_3Al_{13}, federförmige Kristallaggregate (D. 3,492). *Mangan-Aluminium*, Mn_2Al_7, zinnweiße, Si-haltige Kristallblätter. *Platin-Aluminium*, Pt_3Al_{10}, bronzeglänzende Kristalle (D. 6,688). *Tr.*

W. Carrick Anderson und George Lean. Aluminium-Zinnlegierungen [4]). — Nach Vffn. kommt nicht bloß, wie Riche [5]) angibt, einer Al-Sn-Legierung mit 25 Proz. Al die Eigenschaft zu, in Berührung mit W. H zu entwickeln, sondern allen Al-Sn-Legierungen. Die Menge des bei den einzelnen Al-Sn-Legierungen entwickelten H steht in einer einfachen Beziehung entweder zu den Gewichten der Metallbestandteile oder zu der Depression vom Al-Smp. *Tr.*

Deutsche Magnaliumgesellschaft m. b. H. in Berlin. Verfahren zur Erhöhung der Bearbeitungsfähigkeit des Aluminiums. [D. R.-P. Nr. 119643] [6]). — Setzt man gemäß D. R.-P. Nr. 113935 [7]) auf 100 Tle. *Aluminium* 2 bis 10 Tle. Mg zu und unterwirft die Legierung einem Verdichtungsprozeß, so wird die Bearbeitungsfähigkeit des Al erhöht. Dies erreicht man auch, wenn man die Legierung durch plötzliches Abkühlen zum Erstarren bringt. *Gthr.*

Deutsche Magnaliumgesellschaft m. b. H. in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Aluminium-Magnesiumlegierungen mit über-

[1]) Patentbl. 22, 1675. — [2]) Chemikerzeit. 25, 46. — [3]) Ber. 34, 2733—2735. — [4]) Chem. News 84, 163. — [5]) J. Pharm. Chim. [6] 1, 5—11; vgl. JB. f. 1895, S. 781. — [6]) Patentbl. 22, 724. — [7]) Daselbst 21, 1226; JB. f. 1900, S. 396.

wiegendem Aluminiumgehalt durch Elektrolyse. [D. R.-P. Nr. 121802][1]). — Das Verfahren bezweckt, die Reduktion der Rohstoffe (*Magnesiumhalogenverbb. wie Carnallit*, *Tachhydrit*) bei niederer Temperatur auszuführen. Dies geschieht, indem das abgeschiedene Mg nicht von reinem Al, sondern von einer fertigen *Al-Mg-Legierung* aufgenommen wird, welche schon bei niederen Hitzegraden sehr leicht flüssig ist, so daß die Reduktion unter Rotglut ausgeführt werden kann. Um hierbei Al-Mg-Legierungen in für praktische Zwecke geeigneter Zus. zu erhalten, wird Al während oder bei Beendigung der Elektrolyse eingetragen. *Gthr.*

O. Boudouard. Über die Legierungen des Aluminiums und Magnesiums[2]). — Vf. hat die Erstarrungspunkte von *Aluminium-Magnesiumlegierungen* auf thermoelektrischem Wege mit Hilfe des App. von Le Chatelier gemessen. Er verwendete Legierungen mit einem Gehalt von 0 bis 100 Proz. Al und fand die nachstehenden Erstarrungspunkte:

Gew.-Proz. Al . . .	100	90	80	70	60	50	45	40
Erstarrungspunkte:	650°	585°	530°	432°	450°	462°	445°	450°
Gew.-Proz. Al . . .	35	30	25	20	15	10	5	0
Erstarrungspunkte:	455°	424°	356°	432°	432°	437,5°	595°	635°

Die unter Zugrundelegung dieser Werte konstruierte Kurve ergibt zwei Maxima (455° und 462°) und drei Minima (356°, 445° und 432°). Die beiden Maxima deuten auf die Existenz zweier Al-Mg-Verbb.: $AlMg_2$ und AlMg. Bezüglich der Dehnbarkeit ergibt sich, daß nur die Legierungen mit 0 bis 15 Proz. Al oder Mg technisches Interesse haben; bei höherem Gehalt nimmt die Sprödigkeit zu, um bei 50 Proz. den Höhepunkt zu erreichen. Diese Legierung läßt sich zwischen den Fingern zerbrechen und im Porzellanmörser pulvern. *Gthr.*

O. Boudouard. Über die Legierungen des Aluminiums und Magnesiums[3]). — Behandelt man den mit 30 Tln. Al und 70 Tln. Mg erhaltenen Regulus mit 10%iger NH_4Cl-Lsg. oder 10%iger HCl, so gelangt man zu der *Verb.* $AlMg_2$, Kristallpulver, D. 2,03. *Verb.* AlMg entsteht als Kristallpulver, wenn man den aus 40 Tln. Al und 60 Tln. Mg oder 50 Tln. Al und 50 Tln. Mg gewonnenen Regulus in der Wärme mit NH_4Cl-Lsg. behandelt, D. 2,15. *Verb.* Al_4Mg. Der aus 70 Tln. Al und 30 Tln. Mg erhaltene Regulus gibt mit kalter 10%iger HCl obige Verb. als Kristallpulver, D. 2,58. Vf. hat ferner noch 9 Proben, die aus wechselnden Mengen Al und Mg bereitet waren, mikroskopisch untersucht. *Tr.*

W. C. Heräus in Hanau a. M. Verfahren zum Vereinigen von Aluminium mit Aluminium. [D. R.-P. Nr. 118868][4]). — Beide *Al-Teile* werden einer Temperatur unterworfen, bei welcher das Al, ohne eine das Schweißen hindernde Oxydschicht zu bilden, weich zu werden beginnt. Alsdann werden die Al-Teile durch Hämmern zu einem homogenen Ganzen vereinigt. *Gthr.*

Société internationale des usines et fonderies d'aluminium (Société anonyme) in Brüssel. Verfahren zum Verbinden von Aluminium mit Gußeisen, Stahl oder Schmiedeeisen. [D. R.-P.

---

[1]) Patentbl. **22**, 1000. — [2]) Compt. rend. **132**, 1325—1327. — [3]) Daselbst **133**, 1003—1005. — [4]) Patentbl. **22**, 654.

Nr. 118904][1]). — Die zu verbindenden Metalle werden zunächst durch Elektrolyse mit einer Cu-Schicht überzogen; hiernach wird das Al auf dieselben gegossen. *Gthr.*

Léon Guillet. Über Aluminiumlegierungen. Verbindungen von Aluminium und Molybdän[2]). — Vf. hat Gemische von MoO_3 und Al nach dem Goldschmidt-Verfahren reagieren lassen, indem er zur besseren Entflammung etwas O auf die Oberfläche brachte und bei Verarbeitung größerer Mengen das Gemisch vor der Entzündung im Perrot-Ofen auf 800 bis 1000° erhitzte. Wählt man die Elemente gemäß den Formeln $AlMo_3$ und Al_4Mo, so erhält man schöne Blättchen von der *Verb.* Al_4Mo. Oft wurden Höhlungen, die mit nadelförmigen Kristallen ausgekleidet waren, beobachtet. Diese nadelförmigen Kristalle bestehen aus der *Verb.* AlMo. Wendet man bei den Versuchen einen sehr großen Al-Überschuß an, besonders wenn die Elemente der Formel Al_6Mo entsprechend gewählt sind, so erhält man auf der Regulusoberfläche sehr voluminöse Nieren, die aus sehr kleinen, fadenförmigen Kristallen der *Verb.* Al_7Mo bestehen. Alle vorgenannten Verbb. werden von konz. Säuren angegriffen, sd. W. scheint sie nicht zu verändern. Behandlung mit Königswasser führt zu sehr gut kristallisierten Rückständen, deren Untersuchung noch aussteht. *Tr.*

Léon Guillet. Studie über die Legierungen von Aluminium und Molybdän[3]). — Im Anschluß an die frühere Mitteilung[4]), in der infolge eines Irrtums die Formel Al_4Mo anstatt Al_3Mo steht, teilt Vf. mit, daß durch Einw. von Al auf MoO_3 folgende 6 Verbb., Al_7Mo, Al_3Mo, Al_2Mo, AlMo, $AlMo_4$ und $AlMo_{20}$, erhalten werden können. Wendet man die Elemente gemäß der Formel Al_3Mo an, so enthält der Regulus die fadenförmigen Kristalle der *Verb.* AlMo. Nimmt man die Elemente entsprechend AlMo und das Al in Körnern, so gelangt man zu Kristallen der *Verb.* Al_2Mo. Entsprechend der letzteren Formel geben die Elemente unter Anwendung von Al-Pulver einen vollkommen kristallinischen Regulus, den verd. Säure nicht angreift und der die *Verb.* $AlMo_4$ darstellt. Gemäß der Formel $AlMo_5$ gemischt, geben die Elemente unter Anwendung von Al-Pulver sehr kleine Kristalle, die mit verd. HCl kein Gas entwickeln und der *Verb.* $AlMo_{20}$ zu entsprechen scheinen. *Tr.*

Léon Guillet. Über Aluminiumlegierungen. Verbindungen von Aluminium und Wolfram[5]). — Vf. hat Al auf Wolframsäure in einem mit MgO ausgekleideten Tiegel nach dem Goldschmidt-Verfahren reagieren lassen und durch Entzündung eines Gemisches von $BaO_2 + Al$ die Rk. eingeleitet. Die Entflammungsgrenze wird bei $Al_{10}W$ erreicht. Wendet man die Elemente innerhalb der Grenzen AlW_{10} und Al_5W an, so hinterläßt der mit Königswasser behandelte Metallregulus einen kristallinischen Rückstand der *Verb.* AlW_2, zu deren Analyse man mit Na_2O_2 aufschließen muß. Wendet man die Elemente in Mengen zwischen den Formeln AlW und $Al_{10}W$ an, so gelangt man zu der in Blättern kristallisierenden *Verb.* Al_4W. Wählt man das Verhältnis der Elemente zwischen Al_3W und AlW_5, so erhält man schöne Kristalle der *Verb.*

[1]) Patentbl. **22**, 591. — [2]) Compt. rend. **132**, 1322—1325. — [3]) Daselbst **133**, 291—293. — [4]) Vgl. daselbst **132**, 1322; vgl. vorangehendes Referat. — [5]) Compt. rend. **132**, 1112—1115.

Al_3W. Von Säuren wird diese Verb. wenig angegriffen, während sd. W. sie wie die beiden ersten Verbb. zers. *Tr.*

Firma Carl Berg in Eveking, Westfalen. Wolfram und Kupfer enthaltende Aluminiumlegierung. [D. R.-P. Nr. 123820] [1]). — Die guten Eigenschaften der *Aluminiumlegierung* gemäß D. R.-P. Nr. 82819 lassen sich durch Zusatz von etwas Zn wesentlich verbessern. Man red. Wolframsäure unter Verwendung von Kryolith und setzt dem dünnflüssigen Bade Al zu, so daß eine 10 %ige Al-Legierung entsteht. Gleichzeitig legiert man Al mit Cu, dem Zn beigefügt worden ist, und verschmilzt beide Legierungen, so daß die Schmelze nicht weniger als 91 bis 92 Proz. reines Al enthält. Der Zn-Gehalt beträgt 2 bis 7 Proz. *Gthr.*

Léon Guillet. Beitrag zum Studium der Kupfer-Aluminiumlegierungen [2]). — Vf. hat, indem er CuO mit Al (Körner) zur Entzündung brachte, 3 Verbb., Cu_3Al, CuAl und Al_2Cu, darstellen können, die Le Chatelier schon auf anderem Wege erhalten hat. Die Grenze der Entflammung für diese Rk. ist bei $CuAl_4$ erreicht. Zwischen Cu und Cu_3Al sind alle Rk.-Prodd. goldgelb gefärbt, werden von verd. HCl nicht angegriffen und scheinen nur aus Cu und Cu_3Al zu bestehen. Wählt man die Verhältnisse zwischen CuO und Al so, daß theoretisch Cu entstehen müßte, so enthält der Regulus 95,49 Proz. Cu und wird von verd. HCl nicht angegriffen. Zwischen Cu_4Al und Cu_3Al (theoretisches Verhältnis der Elemente) ist der mit verd. HCl behandelte Regulus sehr klein kristallinisch und der unl. Rückstand entspricht der *Verb.* Cu_3Al. Wendet man die Elemente entsprechend den Formeln Cu_2Al und CuAl an und behandelt den Regulus mit verd. HCl, so verbleibt ein kleinkristallinischer Rückstand der *Verb.* CuAl, die etwas Silicid von Al und Cu enthält, das beim Behandeln der Verb. mit konz. HNO_3 als schwarzes Pulver zurückbleibt. Zu der *Verb.* Al_2Cu gelangt man schließlich, wenn man die Elemente gemäß der Formel Cu_3Al wählt und den Regulus mit sd. konz. HNO_3 behandelt. Man erhält so große Lamellen. *Tr.*

W. C. Heräus in Hanau a. M. Verfahren zum Vereinigen von Aluminium mit Edelmetallen. [D. R.-P. Nr. 119221 [3]), Zusatz zum D. R.-P. Nr. 118868] [4]). — Die miteinander zu verbindenden Flächen werden je auf die ihnen eigene Schweißtemperatur gebracht und durch Hämmern vereinigt. *Gthr.*

Carlo Formenti. Analysen über angebliche italienische Bauxite [5]). — Diese sogenannten italienischen *Bauxite*, die speziell in Calabrien sich finden, enthalten qualitativ allerdings diejenigen Elemente, die für Bauxite charakteristisch sind, aber in weit geringerer Menge als diese. Vf. beschreibt den Analysengang und stellt seine Resultate von 4 verschiedenen untersuchten Proben in einer Tabelle zusammen. *Tr.*

Th. Schloesing. Untersuchungen über den Zustand des Aluminiums in den Ackererden [6]). — Vf. sucht durch seine Versuche die Frage zu entscheiden, in welcher Form das Al in einigen Erden von Madagaskar enthalten ist. Die meisten der geprüften Bodenproben enthielten, oft in beträchtlichen Mengen, freies Al_2O_3 bzw. das Silikat

[1]) Patentbl. 22, 1365. — [2]) Compt. rend. 133, 684—686. — [3]) Patentbl. 22, 654. — [4]) Daselbst; vgl. diesen JB., S. 434. — [5]) Gazz. chim. ital. 31, I, 452—455. — [6]) Compt. rend. 132, 1203—1212.

dieser Base, das durch eine verd. NaOH (3,5 g im Liter) leicht angreifbar ist. Dieses Al_2O_3 und das Silikat finden sich zum größten Teil in sandiger Form und bewirken nicht die bindende Kraft dieser Erden, scheinen auch der Vegetation nicht hinderlich zu sein. *Tr.*

J. Bronn. Die Fabrikation der Tonerde und der schwefelsauren Tonerde [1]). — In diesem geschichtlichen Überblick wird die Entw. der Tonerde- und Alaungewinnung, sowie die Weltlage der Tonerdeindustrie ausführlich besprochen. *Tr.*

K. J. Bayer. Zur Fabrikation der Tonerde [2]). — Veranlaßt durch Mitteilungen von Haber [3]) einerseits und Bronn [4]) andererseits, in denen über die Tonerdegewinnung aus Bauxit nach dem Verfahren des Vfs. berichtet wird, gibt Vf. einige berichtigende Bemerkungen zu genannten Mitteilungen. *Tr.*

Wilh. Heinr. Gintl. Über die Darstellung kristallisierter Tonerde im elektrischen Schmelzofen und einige Nebenprodukte dieses Schmelzprozesses [5]). — Vf. berichtet über Versuche, bei denen Bauxit mit einem geringen Prozentsatz an Koksklein oder Kohle und einem mäßigen Zusatz von NaCl im elektrischen Ofen geschmolzen wurde. Die Beschaffenheit der hierbei entstehenden Schmelzprodd., ihr Aussehen, sowie chemische Zus. wird eingehend besprochen. Es handelt sich hierbei besonders um gefärbte Kristalle, die sich in Hohlräumen im Schmelzblock befinden. Als Träger der blauen Färbung der bei einzelnen Schmelzoperationen erhaltenen blauen Tonerdekristalle fungiert nach Vf. ein niederes Oxyd des Titans. Vf. hält es für nicht ausgeschlossen, daß auch die Farbe des Saphirs von Titanoxyden herrühren kann. Möglicherweise rührt auch die Farbe des Rubins von der Ggw. von Ti und Fe her, da aus vollkommen Cr-freien Bauxiten Schmelzprodd. mit prachtvoll rubinroten Partikelchen erhalten werden konnten. *Tr.*

Samuel Auchmuty Tucker und Herbert R. Moody. Die Reduktion des Aluminiumoxyds durch Calciumcarbid [6]). — Vff. zeigen durch ihre Versuche, daß, obgleich man Al_2O_3 durch C selbst im elektrischen Ofen nicht red. kann, eine Reduktion zu Al gelingt, wenn man etwas CaO zugibt. In diesem Falle bildet sich C_2Ca, und die Zers. dieser exothermischen Verb. hatte die Reduktion zur Folge: $Al_2O_3 + CaC_2 = 2\,Al + 2\,CO + CaO$. Man kann statt CaO auch direkt fertiges CaC_2 verwenden. 12 bis 15 Min. langes Erhitzen bei hoher Stromstärke und Spannung gibt die besten Resultate. *Tr.*

H. Warth. Über die Wechselwirkung zwischen Aluminiumoxyd und Eisenoxyd bei beginnender Weißglut [7]). — Als Vf. Gibbsit, ($Al_2O_3 . 3\,H_2O$), der durch Fe_2O_3 schwach rötlich gefärbt war, vor dem Gebläse erhitzte, verschwand diese Färbung. Weitere Versuche lehrten, daß Al_2O_3 die Fähigkeit aufwies, rotes Fe_2O_3 im Gebläse fast vollständig zu entfärben. Fe_2O_3 hat bei der Gebläsetemperatur Neigung, in Fe_3O_4 überzugehen, wird aber hieran verhindert durch die Ggw. von Al_2O_3, und letzteres vermag sogar Fe_3O_4 in Fe_2O_3 umzuwandeln. *Tr.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 844—854, 868—877, 1282. — [2]) Daselbst, S. 1234—1235. — [3]) Daselbst, S. 215. — [4]) Daselbst, S. 844, 868; vgl. vorangehendes Ref. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 1173—1178. — [6]) Chem. Soc. Ind. J. 20, 970—971. — [7]) Chem. News 84, 305—306.

C. R. Gyzander. Volumetrische Bestimmung der Tonerde für technische Zwecke [1]. — Einw. von $^1/_1$ n-NaOH führt bei $Al_2(SO_4)_3$ zu basischen Salzen, die einen Endpunkt der Rk. zu beobachten unmöglich machen. Wählt man hingegen verdünntere NaOH (nicht über $^1/_3$ n), so kann man unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln in Ggw. von Methylorange oder Phenolphtaleïn richtige Zahlen erhalten und sowohl neutrale, basische wie saure Salze analysieren. *Tr.*

G. Gustavson. Über die Darstellung von Chlor-, Brom- und Jodaluminium [2]. — Bezugnehmend auf eine Mitteilung von Gomberg [3] teilt Vf. mit, daß er früher schon in einer wenig verbreiteten chemischen Zeitschrift die Darst. von Chlor-, Brom- und Jodaluminium durch Einw. der Halogene auf Al beschrieben habe. Zur Darst. von *Aluminiumchlorid* erhitzt man in einem schwer schmelzbaren Rohre Al-Blech im Cl-Strom und sammelt die verdichteten Dämpfe in einem auf das erste Rohr aufgesetzten zweiten Rohr, das man leicht abnehmen und entleeren kann. Das durch Einw. von Br auf Al analog gewonnene *Bromaluminium* muß durch Dest. gereinigt werden. Über *Jodaluminium* ist schon an anderer Stelle [4] berichtet worden. Eine CS_2-Lsg. von AlJ_3 erhält man leicht, wenn man Al und J in entsprechenden Mengen mit CS_2 in einer Stöpselflasche unter zeitweiligem Schütteln stehen läßt. *Tr.*

E. Baud. Über die Verbindungen von Ammoniakgas mit Aluminiumchlorid [5]. — Im Anschluß an ältere Mitteilungen (Persoz 1830, Rose 1832) hat Vf. das Verhalten von NH_3-Gas gegen $AlCl_3$ studiert. Leitet man trockenes NH_3 auf $AlCl_3$, so wird ersteres unter großer Wärmeentw. absorbiert, und nach kurzer Zeit ist das Rk.-Prod. flüssig. In dem Maße, wie die Wärmeentw. nachläßt, wird das Prod. fest, und man erhält bei weiterer NH_3-Einw. schließlich ein leichtes, weißes Pulver, entsprechend der Zus. $Al_2Cl_6 . 12\,NH_3$ (entspricht dem Hydrat $Al_2Cl_6 . 12\,H_2O$). Die vorgenannte NH_3-Verb. ist sehr beständig, weniger hygroskopisch als Al_2Cl_6, verliert bei 180° $2\,NH_3$ unter Bildung von $Al_2Cl_6 . 10\,NH_3$ (Smp. 380°, Sdp. 450°) im H-Strom, liefert die Verb. $Al_2Cl_6 . 2\,NH_3$, die in W. l. ist. Destilliert man ohne H-atm., so entsteht ein der Formel $Al_2Cl_6 + 4{,}61\,NH_3$ entsprechendes Gemenge von $Al_2Cl_6 . 2\,NH_3$ und $Al_2Cl_6 . 10\,NH_3$. Bei —20 bis —23° nimmt die Verb. $Al_2Cl_6 . 12\,NH_3$ noch NH_3 auf, und man erhält eine sehr leicht dissoziierbare Verb. $Al_2Cl_6 . 18\,NH_3$. *Tr.*

L. Baud. Thermische Studie über die ammoniakalischen Aluminiumchloride [6]. — In seiner früheren Mitteilung [7] hat Vf. 4 Verbb. aus Al_2Cl_6 mit 2, 10, 12 und $18\,NH_3$ beschrieben, die mit Ausnahme der letzteren, die unter 0° dissoziiert wird, sich beständig erweisen, wenn sie vor Feuchtigkeit geschützt werden. Von W. werden sie alle zers. Die bei gewöhnlicher Temperatur beständige *Verb.* $Al_2Cl_6 . 12\,NH_3$ hat die Lösungswärme + 12,7 Cal. und die Bildungswärme + 268,23 Cal. *Verb.* $Al_2Cl_6 . 10\,NH_3$, Lösungswärme + 18,1 Cal., Bildungswärme + 245,23 Cal. Die bei der Bindung von $2\,NH_3$ entwickelte Wärme entspricht demnach + 23,0 Cal. *Verb.* $Al_2Cl_6 . 2\,NH_3$, Lösungswärme

[1] Chem. News **84**, 296—297, 306—310. — [2] J. pr. Chem. [2] **63**, 110—112. — [3] Ber. **33**, 3146; vgl. JB. f. 1900, S. 954. — [4] Ann. Chem. **172**, 173. — [5] Compt. rend. **132**, 134—136. — [6] Daselbst, S. 553—556. — [7] Daselbst, S. 134; vgl. vorangehendes Referat.

+ 97,45 Cal., Bildungswärme + 82,28 Cal. Die Beständigkeit dieser Verbb. und ihre Bindungswärme für 1 Mol. NH_3 nimmt ab in dem Maße, wie der NH_3-Gehalt zunimmt. Die Verb. mit 10 NH_3 zers. sich rasch bei 380° unter gewöhnlichem Druck, die Verb. mit 2 NH_3 destilliert bei 480° ohne Zers. *Tr.*

E. Baud. Dissoziation und thermische Untersuchung der Verbindung $Al_2Cl_6 . 18 NH_3$ [1]). — Diese bei gewöhnlicher Temperatur nicht existenzfähige Verb. erhält man bei — 18 bis — 22°. Vf. hat nun zunächst die spezifische Wärme von Al_2Cl_6 und von $Al_2Cl_6 . 12 NH_3$ zwischen — 22° und + 15° bestimmt und hieraus für die Verb. $Al_2Cl_6 . 18 NH_3$ die spezifische Wärme 257,502 abgeleitet. Nach Bestimmung der mittleren Anfangstemperatur ergibt sich als Lösungswärme 15,88 Cal. Die Bindungswärme des Körpers von 12 NH_3 bis zur Verb. mit 18 NH_3 beträgt 49,62 Cal., d. h. 8,27 Cal. für 1 NH_3. Wenn Al_2Cl_6 die beiden ersten Moll. NH_3 bindet, so beträgt die Bindungswärme + 41,14 Cal. für das Mol. Vf. bestimmte schließlich die Dissoziationsspannung bei verschiedenen Temperaturen, bei 0° 1790 mm, bei — 10,7° 970 mm, bei — 22,3° 481 mm, bei — 37° 189 mm. *Tr.*

E. Baud. Über die Verbindungen von Aluminiumchlorid mit Alkalichloriden [2]). — Vf. hat die nachstehenden chlorierten Spinelle dargestellt, um ihre Bildungswärmen zu bestimmen. Die *Verb.* $Al_2Cl_6 . 2 NaCl$ erhält man als homogene Masse mit faserigem Bruch, wenn man entsprechend obiger Formel Al_2Cl_6 und NaCl im zugeschmolzenen Kolben im Ölbade auf 250 bis 270° erhitzt, bis kein Al_2Cl_6 mehr sublimiert. Lösungswärme in W. + 141,42 Cal., Bildungswärme + 11,84 Cal. *Verb.* $Al_2Cl_6 . 2 KCl$, Lösungswärme + 120,44 Cal., Bildungswärme + 26,38 Cal. *Verb.* $Al_2Cl_6 . 2 NH_4Cl$, Lösungswärme + 120,943 Cal., Bildungswärme + 26,53 Cal. Erhitzt man Verbb. von obigem Typus noch mit einem dritten Mol. Alkalichlorid auf 500°, so erhält man die nachstehenden Verbb. *Verb.* $Al_2Cl_6 . 3 NaCl$, Lösungswärme + 136,97 Cal., Bildungswärme + 15,29 Cal. *Verb.* $Al_2Cl_6 . 3 KCl$, Lösungswärme + 112,07 Cal., Bildungswärme + 30,53 Cal. Durch Schmelzen der Komponenten im Platintiegel erhält man schließlich die *Verb.* $Al_2Cl_6 . 6 NaCl$, Lösungswärme + 129,73 Cal., Bildungswärme + 19,45 Cal., und die *Verb.* $Al_2Cl_6 . 6 KCl$, Lösungswärme + 93,304 Cal., Bildungswärme + 36,336 Cal. *Tr.*

W. A. Plotnikow. Über die Verbindung von Aluminiumbromid mit Brom und Schwefelkohlenstoff [3]). — Setzt man zu einer Lsg. von $AlBr_3$ in CS_2 Br hinzu, so beginnt sich ein Öl abzuscheiden. Wird die hinzugesetzte Br-Menge größer, so beginnt die Abscheidung eines gelbroten festen Körpers. Er ist äußerst hygroskopisch, schm. im zugeschmolzenen Kapillarrohr bei 86 bis 90° unter Dissoziation in seine Bestandteile, ist l. in Ä., CS_2, Bromäthyl, Äthylenbromid (mit denen er wahrscheinlich in chemische Verbb. tritt) und hat die Zus. $AlBr_3 . Br_4 . CS_2$. — Durch W. (am besten durch Eis) wird diese Verb. zers. und es entsteht *Kohlenstofftrithiobromid*, $C_2S_3Br_6$, Smp. 126°, l. in A., Ä., P. Ä. und CS_2, welches mit der von Hell und Urech [4]) erhaltenen Verb.

---

[1]) Compt. rend. **132**, 690—692. — [2]) Daselbst **133**, 869—871. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. **33**, 91—95. — [4]) Ber. **15**, 273, 987; JB. f. 1882, S. 255.

identisch ist. Vf. nimmt folgenden Reaktionsverlauf an: $AlBr_3.Br_4.CS_2 + aq = AlBr_3 aq + CS_2Br_4$; $2CS_2Br_4 = SBr_2 + C_2S_3Br_6$. *Lw.*

W. A. Plotnikow. Über die Verbindungen von Aluminiumbromid mit Brom und Schwefelkohlenstoff. II. Mitteilung [1]). — In der ersten Mitteilung [2]) beschreibt Vf. die Verb. $AlBr_3Br_4CS_2$, welche sich bei der Aufeinanderwirkung von Br, CS_2 und $AlBr_3$ bildet. Jetzt zeigt er, daß, wenn man Br allmählich zu einer Lsg. von $AlBr_3$ in CS_2 fügt, und zwar so, daß auf 1 Mol. $AlBr_3$ nicht mehr als 1 At. Br kommt, sich ein Öl bildet, welches, wenn man es 5 oder 6 mal mit dem gleichen Vol. CS_2 schüttelt, zu einer kristallinischen Masse erstarrt, l. in A., unl. in P.Ä., Smp. 80° (im zugeschmolzenen Kapillarrohr). Die Zus. sowohl des Öles als der festen Masse ist $2AlBr_3Br_4CS_2$. Beim Erwärmen zerfällt die Verb. in $AlBr_3$ und CS_2Br_4. Ebenso zerfällt sie bei der Einw. von H_2O, wobei aus dem CS_2Br_4 das Trithiobromid, $C_2S_3Br_6$, entsteht. Bei der Einw. von Br und CS_2 geht diese Verb. in die in der ersten Mitteilung beschriebene über nach der Rk. $2AlBr_3.Br_4CS_2 + 2Br_2 + CS_2 = 2[AlBr_3Br_4CS_2]$. *Lw.*

Eisen.

Nicholas J. Bluman. Über ein titanhaltiges Eisenerz aus Norwegen [3]). — Dasselbe enthielt 40,01 Proz. Fe_2O_3, 43,75 Proz. TiO_2, 3,11 Proz. MgO, 0,23 Proz. Mn_2O_3, 4,00 Proz. Al_2O_3, 8,90 Proz. SiO_2, besaß die Härte 6, die D. 5,163 und erwies sich als schwach magnetisch. *Tr.*

O. C. Farrington. Über die Natur der Metalladern des Farmingtonmeteorits [4]). — Diese sogenannten Metalladern des genannten Meteorits, die nach Preston beim plötzlichen Aufprallen des Meteorits auf unsere Atmosphäre entstanden sein sollen, hält Vf. für Strukturphasen der metallischen Massebestandteile. *Tr.*

Henry A. Ward. Der Veraminmeteorit [5]). — Es handelt sich um die Beschreibung des Niederganges eines 1880 in Boogin gefallenen Meteorits von 51,4 kg Gewicht, dessen D. 4,57 ist und der 92,06 Proz. Fe, 6,96 Proz. Ni, 0,73 Proz. Co, 0,10 Proz. P und 0,15 Proz. S enthält. Der Stein besteht aus 42,3 Proz. mineralischen und 57,7 Proz. metallischen Bestandteilen (D. 5,56). Die Trennung der beiden Bestandteile gelang nur unvollkommen. *Tr.*

Stanislaus Meunier. Über eine Masse von metallischem Eisen, die im Sudan am 15. Juni 1900 vom Himmel gefallen sein soll [6]). — Dieser in N'Goureyma gefundene Eisenblock (37,75 kg) zeigt sehr kompaktes und gut hämmerbares Fe (D. 7,31) und hat die Zus. 91,99 Proz. Fe, 7,15 Proz. Ni, Spuren Co, 0,052 Proz. FeS und 0,169 Proz. SiO_2. *Tr.*

J. M. Davison. Analysen des Kesenmeteorits [7]). — Vf. gibt die Zus. des in HCl l. Tls. (31,68 Proz.), des unl. Tls. (51,79 Proz.), des mit dem Magneten ausgezogenen, metallischen Tls. (16,53 Proz.) und die Gesamtzus. an. *Tr.*

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 33, 429—432. — [2]) Vgl. das vorangeh. Ref. — [3]) Chem. News 83, 181. — [4]) Sill. Amer. J. [4] 11, 60—62. — [5]) Daselbst [4] 12, 453—459. — [6]) Compt. rend. 132, 441—444. — [7]) Proc. Rochester Ac. of Sc. 1900, III, S. 201—202; Ref. Chem. Centr. 72, I, 274.

E. Cohen. Die Meteoreisen von Kokstad, Bethanien und Muchachos[1]). — Die Gesamtzus. des Fundes ist 94,07 Proz. Nickeleisen, 1,04 Proz. Schreibersit, 0,07 Proz. Lawrencit, 4,82 Proz. Olivin. *Tr.*

Wassily Ivanoff in St. Petersburg. Verfahren zur Gewinnung von schmiedbarem Eisen unmittelbar aus Erzen. [D. R.-P. Nr. 122637][2]). — Die *Eisenerze* werden in einem Schachtofen unter Benutzung eines reduzierenden, C-haltigen Gasstromes verarbeitet; das gewonnene flüssige Fe wird sofort gefrischt, und zwar werden die zum Frischen benutzten, aus dem Frischraum austretenden Gase zur Nutzbarmachung ihrer Wärme und ihres C-Gehaltes durch einen Generator und sodann zum Reduzieren der Fe-Erze durch den Schachtofen geleitet. *Gthr.*

E. Cramer in Berlin. Verfahren, mulmige Eisenerze oder Gichtstaub durch Vereinigen zu festen Stücken für den Hochofen verhüttbar zu machen. [D. R.-P. Nr. 117191][3]). — Die *Erze* werden mit hydraulisch erhärtenden Stoffen — Gips, Kalk, Cement — unter Zusatz von W. und Aluminiumsulfat (als Härtemittel) brikettiert. *Gthr.*

Árpád Rònay in Budapest. Verfahren zum Brikettieren von Eisenerzstaub bzw. Eisenerzklein. [D. R.-P. Nr. 119810][4]). — Man formt Ziegel aus *Eisenerzstaub* bzw. *Eisenerzklein* oder auch aus Kiesabbränden oder aus Eisenerzklein mit Kiesabbränden und setzt diese Ziegel, um sie für die Verhüttung haltbarer zu machen, der Einw. von abziehenden Verbrennungsgasen (Hüttenessengasen) bei einer Temperatur aus, bei welcher die Ziegel eine das Zusammenfallen verhindernde, hauptsächlich durch Eisencarbonat gebildete Kruste erhalten. *Gthr.*

A. J. L. af Forselles in Christiania. Verfahren zur Erzeugung eines phosphorsäurereichen Düngemittels gleichzeitig mit phosphorhaltigem Roheisen. [D. R.-P. Nr. 115787][5]). — In einem Schachtofen werden *Apatit*, *Phosphorit* oder eine P führende Bergart mit Kohle, Flußmitteln und Schmiedeeisen- oder Stahlabfällen geschmolzen. Das Fe verbindet sich mit C und P und bildet ein leichtflüssiges, P-reiches *Roheisen*, welches mit der P-reichen Schlacke, die sich als Düngemittel eignet, gewonnen wird. *Gthr.*

A. Desgraz. Thomasverfahren oder Flußeisenerzeugung im basischen Converter[6]). — In einem Vortrage behandelt Vf. die geschichtliche Entw. der verschiedenen Darstellungsmethoden des Eisens, indem er hierbei besonders das Entphosphorungsverfahren von Thomas und Gilchrist berücksichtigt und an Hand statistischer Daten und graphischer Darstst. die ungeheure Bedeutung des Thomasverfahrens für die Eisenindustrie schildert. *Tr.*

F. Schotte in Berlin. Verfahren der Kohlung und Desoxydation von Flußeisen. [D. R.-P. Nr. 119836[7]), Zusatz zum D. R.-P. Nr. 104905][8]). — Die Kohlung und Desoxydation des *Flußeisens* erfolgt durch Einführen einer Mischung von *Calcium-Siliciumcarbid* mit trockener Kalkerde in das Metallbad. *Gthr.*

---

[1]) Mitt. d. nat. Ver. f. Neuvorpommern u. Rügen 1900, S. 1—43; Ref. Chem. Centr. **72**, I, 851. — [2]) Patentbl. **22**, 1353. — [3]) Daselbst, S. 227. — [4]) Daselbst, S. 710. — [5]) Daselbst, S. 5. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. **14**, 603. — [7]) Patentbl. **22**, 710. — [8]) Daselbst **20**, 774.

Jacob Maurer in Bochum i. W. Rückkohlungsverfahren ohne unverhältnismäßige Steigerung des Mangangehaltes. [D. R.-P. Nr. 123594][1]). — Dem *Flußeisen* werden im Kupolofen niedergeschmolzene Mn-arme Stahl- und Flußeisenabfälle mit oder ohne Zusatz geringer Mengen von Spiegeleisen zugefügt. *Gthr.*

Julian Grabiánski in Sosnowice, Rußland. Verfahren zur Verbesserung von Fluß- und Schweißeisen. [D. R.-P. Nr. 120720][2]). — Das auf helle Rotglut erhitzte *Eisen* wird in eine Lsg. von Na_2CO_3 und KNO_3 in W. getaucht, wodurch die Zugfestigkeit des Eisens erhöht wird. *Gthr.*

Otto Schramm in Berlin. Verfahren zum Härten von Eisen. [D. R.-P. Nr. 123373][3]). — In Roßkastanienmehl eingebettetes *Schweißeisen* wird bis zur hellen Rotglut erhitzt und nach dem Erreichen des betreffenden Cementierungsgrades durch Eintauchen in kaltes W. plötzlich abgekühlt, um den erwünschten Grad bzw. die genügende Tiefe der Härtung zu erreichen. *Gthr.*

Frederick Winslow Hawkins u. Edward Joseph Lynn in Detroit, V. St. A. Verfahren zum Reinigen von Eisen und anderen Metallen. [D. R.-P. Nr. 123593][4]). — Das *Eisen* oder ein anderes Metall wird im geschmolzenen Zustande mittels eines Gebläses sehr fein zerstäubt und so durch eine Schicht von zerkleinertem, basischem Material, welches zweckmäßig erhitzt wird, hindurchfiltriert. *Gthr.*

W. N. Hartley und Hugh Ramage. Spektroskopische Untersuchung der Flammen, welche beim Herdfrischen und dem „basischen" Bessemerprozeß auftreten[5]). — Die Arbeit enthält einen Vergleich der Spektren bei Frischherden und Schachtöfen, sowie eine Beschreibung des Blasens und Garfrischens beim basischen Bessemerprozeß. Im Frischherdofen wurden Linienspektren nicht beobachtet, beim basischen Bessemerprozeß sind die Phänomene andere als beim sauren Bessemerprozeß. Beim basischen Prozeß wird die Flamme sichtbar, sobald die Kalkstaubwolke sich verzogen hat, die Metallverflüchtigung tritt schon bei einer ziemlich frühen Periode des Blasens ein, gegen Ende des 2. Abschnitts tritt starker Rauch auf, der von der Oxydation des Metalles und des P im Eisenphosphid herrührt. Garfrischen ist durch intensive Lichterscheinung charakterisiert, das Spektrum ist kontinuierlich, dehnt sich aber nicht über eine Wellenlänge von 4000 aus. Die Flammenspektren des 1. Abschnitts unterscheiden sich beim basischen und sauren Bessemerprozeß. Mn-Banden sind relativ schwach, Spuren von Li, Na, K, Rb und Cs stammen vorwiegend von dem Kalk, Mn, Cu, Ag und Ga dagegen von dem Metall. Vd und Ti scheinen in die Schlacke mit Cr zu gehen. Die Intensität der Metallinien ändert sich mit der Menge dieser Metalle in der Charge. Eine neue K-Linie (Wellenlänge etwa 4642) schwankt bezüglich der Intensität in weiten Grenzen. *Tr.*

Ch. Fabry u. A. Perot. Wellenlängen von einigen Eisenlinien[6]). — Da das Eisenspektrum oft als Vergleichsspektrum beim Messen von Wellenlängen benutzt wird und dieses Spektrum eine große Zahl von

---

[1]) Patentbl. **22**, 1390. — [2]) Daselbst, S. 811. — [3]) Daselbst, S. 1430. — [4]) Daselbst, S. 1402. — [5]) Ber. **34**, 799—804; Lond. R. Soc. Proc. **68**, 93—97. — [6]) Compt. rend. **132**, 1264—1266.

Linien aufweist, so hat Vf. unter Benutzung des Rowlandschen Gitters folgende Wellenlängen bestimmt, die auf die grüne Cadmiumlinie 508,58240 bezogen sind. Als Wellenlängen wurden erhalten: 649,4992, 623,0733, 606,5489, 576,3023, 561,5657, 558,6775, 550,6783, 543,4525, 530,2321, 523,2954, 508,3345, 500,1887, 485,9763, 473,6785. *Tr.*

Alexis Finkelstein. Über passives Eisen[1]). — Die Arbeit behandelt die Polarisationskapazität und den Widerstand des passiven Eisens, die Abhängigkeit der Kapazität vom Elektrolyten einerseits, sowie vom Zustande des Fe andererseits, ferner das elektromotorische Verhalten des Fe, sowie die Zersetzungskurven von Eisenlsgg. Nach Vf. ist passives Eisen von keiner schlecht leitenden Schicht bedeckt und verhält sich wie eine Sauerstoffelektrode mit veränderlicher O-Konz. Die EMK einer Fe-Elektrode gegen eine Lsg. von konstantem Fe-Gehalt ist eine Funktion des Mischungsverhältnisses der Ferri- zu den Ferroionen. Extrapoliert man auf hohe Werte dieses Quotienten, so gelangt man zur Passivität. CNK-Zusatz erniedrigt die EMK. Die kathodische Zersetzungskurve von Ferrisalzen deutet auf eine vorübergehende Fe-Abscheidung in edler Form. Die anodische Polarisationskurve von Fe läßt den Eintritt der Passivität scharf erkennen. Das zugehörige Potential ist vom Säuregehalt unabhängig und sinkt mit dem Fe-Gehalt der Lsg. Die Existenz einer Oxydschicht ist als widerlegt anzusehen, und die Passivität des Fe ist in einem Zwangszustande der Metallmoll. zu suchen. *Tr.*

C. Longuet Conroy. Das Löslichkeitsverhältnis von Eisen in Salzsäure[2]). — Hauptsächlich, um eine für die Technik wichtige Frage zu lösen, studierte Vf. den Einfluß von Konz. und Temperatur auf die Wirksamkeit der HCl dem Fe gegenüber. In einer Bürette, die mit einem die HCl enthaltenden Niveaugefäß in Verb. steht, befindet sich bei den vom Vf. ausgeführten Versuchen das Fe-Blech, sowie ein Thermometer. Läßt man nun die Säure aus dem Niveaugefäß zu dem Fe treten, so entwickelt sich H, der in der Bürette in gewissen Zeitintervallen gemessen wird. Diese graphisch dargestellten Versuche lehren, daß insofern eine Beziehung zwischen Konz. der HCl und ihrer Wirksamkeit beim Lösen des Fe besteht, als, wenn die Stärke der Säure in arithmetischer Progression sich vermehrt, die Wirksamkeit in geometrischer Progression zunimmt und das Löslichkeitsverhältnis sich verdoppelt für jede Vermehrung der Säure um 30 g HCl pro 1 Liter. Das Gesetz zwischen Wirksamkeit und Temperatur ist von derselben Art wie das vorgenannte. Das Löslichkeitsverhältnis scheint sich zu verdoppeln für jede Steigerung der Temperatur um 10°. Dies Gesetz gilt für Konzz. von Säuren von 25 bis 216 g pro 1 Liter. *Tr.*

Société anonyme de produits chimiques de Droogenbosch in Ruysbroeck. Verfahren zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit eiserner Säurebehälter gegen den Angriff von Säuren. [D. R.-P. Nr. 118846][3]). — Die *Eisenteile* werden zwecks Bildung einer schützenden Oxydschicht unter Luftzutritt bis zum Glühen (etwa 800°) erhitzt. *Gthr.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 39, 91—110. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 20, 316—320. — [3]) Patentbl. 22, 524.

Heinrich Arsberger in München. Härtemittel für Stahl. [D. R.-P. Nr. 119821][1]). — Das Mittel besteht aus einer zweckmäßig mit W. verd. Lsg. von Hg und *Ferrocyankalium* in HNO_3. *Gthr.*

Eduard Eschmann in Magdeburg. Verfahren zum Härten von Stahl. [D. R.-P. Nr. 124361][2]). — Die *Eisenteile* werden mit einer Masse aus Holzkohlenstaub, Getreidemehl, Kalk und Klauenfett bestrichen und nach erfolgter Erwärmung in einem Bade von NH_3 und W., unter Luftabschluß durch eine Elaïnschicht, in einen Brei aus Kalk, Kreide, Ton od. dgl. am Grunde des Härtegefäßes eingebettet und darin vollständig abgekühlt. *Gthr.*

Firma Prinz u. Kremer und Rudolf Haddenbrock in Cronenberg, Rheinl. Verfahren zum Härten von Stahl. [D. R.-P. Nr. 124589][3]). — Das dunkelkirschrot erhitzte *Eisen* wird vor dem Eintauchen in W. in einen Stromkreis eingeschaltet, so daß es selbst den +-Pol, das W. aber den —-Pol bildet. *Gthr.*

Charles Day. Der Taylor-Whiteprozeß zur Behandlung von Werkzeugstahl und sein Einfluß auf die mechanische Bearbeitung[4]). — Es handelt sich in dieser Arbeit um eine ausführliche Beschreibung eines auf wissenschaftlicher Grundlage basierten Härtungsverfahrens, das mehr technisches als chemisches Interesse bietet. *Tr.*

Société Générale des Aciers Fins in Paris. Verfahren zur Herstellung von Chromstahl. [D. R.-P. Nr. 120310][5]). — Man läßt einen Strahl flüssigen *Stahls* in die Gießpfanne fließen, auf deren Boden sich ein Gemenge von *Chromeisen-* und *Aluminiumpulver* befindet. Letzteres entzündet sich hierbei und entnimmt den nötigen O infolge seiner feinen Zerpulverung aus der jedes Teilchen Al umgebenden Luft, wobei eine Temperatur von etwa 3000° entsteht. Bei dieser schm. das Chromeisen und verbindet sich mit dem nachfließenden Stahl auf das innigste. *Gthr.*

Ch. Fremont. Berechnung des Zugwiderstandes von Stahl, abgeleitet aus dem Widerstand beim Zerschneiden[6]). — Der Zugwiderstand von Stahl ist als Funktion des Widerstandes beim Zerschneiden graphisch dargestellt. *Tr.*

Sergius Kern. Winke zum Prüfen von Werkzeugstahl[7]). — Vf. gibt aus seiner Praxis seine Erfahrungen über die verschiedenen Sorten von Werkzeugstahl wieder, die sich besonders durch ihren Mn-Gehalt unterscheiden. *Tr.*

Paul Nicolardot. Über die Abscheidung des Eisens[8]). — Erhitzt man eine neutrale $FeCl_3$-Lsg. und gibt zu der dunkler sich färbenden sd. Fl. eine Sulfatlsg., so entsteht eine Fällung, deren Zus. von der Temperatur und Konz. abhängig ist. Die Fällung enthält bei Verwendung der verschiedenartigsten Sulfate immer nur Spuren des im Sulfat enthaltenen Metalles. Eine vollständige Eisenfällung erreicht man aber nur dann, wenn die Acidität der bei dieser Rk. sauer werdenden Fl. eine gewisse Grenze nicht überschreitet. Vf. hat ferner festgestellt, daß, wenn man $FeCl_3$ auf 125° erhitzt, eine komplexe Verb. entsteht, die Fe und Cl

---

[1]) Patentbl. 22, 936. — [2]) Daselbst, S. 1558. — [3]) Daselbst. — [4]) J. Frankl. Inst. 152, 161—178. — [5]) Patentbl. 22, 710. — [6]) Compt. rend. 133, 437—439. — [7]) Chem. News 83, 181. — [8]) Compt. rend. 133, 686—688.

wie 1 : 1 enthält und deren Sulfat unl. ist. Um Fe zu bestimmen, z. B. in einer Legierung, löst Vf. dieselbe in Königswasser, vertreibt durch Abdampfen mit HCl die HNO_3, erhitzt hierauf 4 Stunden auf 125°, spült dann den Rückstand mit W. in eine Schale, verd. auf 500 ccm, erhitzt zum Sieden und gibt $SO_4(NH_4)_2$ zu. Nach weiterem Erhitzen von $^1/_4$ Stunde filtriert man das abgeschiedene Eisenoxydsulfat ab. Wenn Chloride von Hg oder Cd neben Fe vorliegen, die sich bei 125° verflüchtigen, so neutralisiert man vor dem Kochen und dem Zusatz von Ammoniumsulfat mit NH_3. *Tr.*

Otto Schmatolla. Die maßanalytische Bestimmung des Eisens[1]. — Bei der Fe-Bestimmung in Ferrum reductum sind die Menge des JK-Zusatzes, der Feinheitsgrad des Eisenpulvers und die Größe des Jodüberschusses für das Gelingen der Bestimmung ausschlaggebend. An einigen Beispielen zeigt Vf., wie wechselnd die Resultate sein können, wenn diese Nebenumstände nicht berücksichtigt werden. Wird Fe z. B. zu einem ganz feinen, glanzlosen Pulver verrieben, so erreicht man die Vollendung der Rk. selbst nach stundenlangem Stehen nicht. Zur Prüfung von obigem Präparat übergießt man 0,3 g in einem dünnwandigen Glasstöpselfläschchen mit 5 bis 10 ccm W., kühlt durch Einstellen in kaltes W., setzt 1,6 g grob zerriebenes Jod unter Kühlen und Bewegen zu und mißt nach $^1/_2$ stündigem Stehen und zeitweiligem Bewegen das unverbrauchte Jod mit $Na_2S_2O_3$ zurück. Bei der Prüfung des Ferrum pulveratum füllt man die $FeSO_4$-Lsg. anstatt auf 100 auf 200 ccm auf, füllt einen Tl. davon in eine Bürette und läßt aus dieser die Fe-Lsg. zu 2 ccm einer 2- bis 3%igen $KMnO_4$-Lsg. fließen, bis man eine farblose und völlig klare Lsg. erzielt hat. Nach Zusatz von JK verfährt man dann in bekannter Weise. *Tr.*

Alfred Stock u. Cornelius Massaciu. Die quantitative Bestimmung des Chroms und Eisens durch Kaliumjodidjodat[2]. — Im Anschluß an eine frühere Mitteilung[3] teilen Vff. mit, daß analog dem Al auch Cr, sowie Fe mit JK + JO_3K bestimmt werden können, wenn man zu der schwach sauren Lsg. einen Überschuß des Gemisches gibt, nach einigen Minuten das Jod entfärbt und nach Zusatz eines $Na_2S_2O_3$-Überschusses $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Der flockige Niederschlag wird im Heißwassertrichter unter mäßigem Druck filtriert, gewaschen, getrocknet und geglüht. Chromate werden mit A. + HCl red., Ferroverbb. oxydieren sich durch die Fällungsfl. Die Ggw. von Mg- sowie Ca-Salzen beeinflußt die Fällung nicht. Beleganalysen sind beigegeben. *Tr.*

A. Marquardt. Über Bestimmung des metallischen Eisens im Ferrum reductum[4]. — Vf. bespricht die Methoden, die zu diesem Zweck in den verschiedenen Pharmakopöen vorgeschlagen sind. Die von E. Schmidt vorgeschlagene Methode unter Anwendung von Jod gibt nur richtige Resultate, wenn man pro 0,4 g Substanz statt der vorgeschriebenen 10 ccm W. nur 1 ccm anwendet. Der Vorschlag von Merck, auf 1 g JK 4 ccm W. zu benutzen, ist sehr brauchbar; die Umsetzung ist dann in 1 Stunde vollendet. *Tr.*

---

[1] Pharm. Zeitg. 46, 810. — [2] Ber. 34, 467—469. — [3] Ber. 33, 548; vgl. JB. f. 1900, S. 398. — [4] Chemikerzeit. 25, 743—744.

Ebeling. Rhodankalium als Indicator bei der Reduktion von Eisenoxyd- zu Eisenoxydulverbindungen[1]. — Vf. schlägt vor, bei der zur nachherigen maßanalytischen Bestimmung des Eisens vorgenommenen Reduktion des Eisens mit Zink und Schwefelsäure nicht, wie bisher, einzelne Tropfen des Reaktionsgemisches zur Prüfung auf Ferriionen mit Rhodankalium zu entnehmen, sondern der ganzen Fl. schon von Anfang an Rhodankalium zuzusetzen, wodurch ein Eindringen von Luftsauerstoff zur Fl. vermieden wird. Die Resultate stimmten bei etwa 100 Bestimmungen vorzüglich. *J.*

Volhard. Rhodankalium als Indicator bei der Reduktion von Eisenoxyd- zu Eisenoxydulverbindungen[2]. — Vf. hält die Vorschläge Ebelings (s. vor. Ref.) für unzweckmäßig. Rhodankalium wird durch Zink und Schwefelsäure red. und verschwindet somit, in kleiner Menge zugesetzt, bald aus dem Reaktionsgemisch. Andererseits red. überschüssiges Rhodankalium bei der späteren Titration Permanganat. Es wird also immer entweder kein Rhodankalium zur Rk. vorhanden sein oder bei der Titration ein Fehler entstehen. Außerdem ist zur Erkennung geringer Ferrimengen ein ziemlich erheblicher Überschuß von Rhodankalium nötig, der bei Ebelings Methode nicht vorhanden ist. *J.*

Ebeling. Rhodankalium als Indicator bei der Reduktion von Eisenoxyd- zu Eisenoxydulverbindungen[3]. — Vf. hält gegenüber den Bedenken Volhards (s. vorstehendes Ref.) die Brauchbarkeit seiner Titrationsmethode für technische Analysen aufrecht. *J.*

L. L. de Koninck. Rhodankalium als Indicator bei der Reduktion von Eisenoxyd- zu Eisenoxydulsalzen[4]. — Der von Ebeling empfohlene CNSK-Zusatz zu der zu reduzierenden Fe-Lsg. ist nicht korrekt, da CNSK hierbei zers. wird, andererseits aber CNSK auf $KMnO_4$ reduzierend wirkt. *Tr.*

L. de Koninck. Rhodankalium als Indicator bei der Reduktion von Eisenoxyd- zu Eisenoxydulverbindungen[5]. — Den von A. Ebeling[6] empfohlenen direkten Zusatz von 1 bis 2 Tropfen 10%iger CNSK-Lsg. zur Ferrilsg., die mit Zn red. werden soll, hält Vf. für nicht richtig, da 1. Zn in saurer Lsg. CNSK zers. und 2. Sulfocyanide in saurer Lsg. $KMnO_4$ energisch red. *Tr.*

Gilbert T. Morgan. Notiz über die Reduktion von Ferrisalzen[7]. — Da Zn als reduzierendes Agens für Ferrisalze viel zu wünschen übrig läßt, so verwendet Vf. ein Zinkkupferpaar, das er durch 2 bis 3 Minuten langes Eintauchen von granuliertem Zn in eine 10%ige $CuSO_4$-Lsg. bereitet und in HCl-Lsg. auf die Ferriverb. einwirken läßt. Die von Fresenius gemachte Angabe, daß Zn etwas Fe niederschlage, konnte Vf. nicht bestätigt finden, wenn man die Ferrosalzlsg. durch Dekantation rasch von dem ungelösten Metallpaar trennt. In einer neutralen Fe-Lsg. wird allerdings etwas Fe gefällt, geht aber auf Säurezusatz sofort wieder in Lsg. *Tr.*

---

[1] Zeitschr. angew. Chem. 14, 571 (1901). — [2] Daselbst, S. 609—610 (1901). — [3] Daselbst, S. 785 (1901). — [4] Bull. de l'association belge des chimistes 15, 230; Ref. Chem. Centr. 72, II, 661. — [5] Zeitschr. anorg. Chem. 28, 175—176. — [6] Vgl. die vorangehenden Referate. — [7] Analyst 26, 225—227.

A. Coppadoro. Einfluß der Schwefelabscheidung auf die Fällung der Eisensalze [1]). — Leitet man in eine mit HCl angesäuerte $FeCl_3$-Lsg. H_2S ein, so tritt bekanntlich neben der Reduktion des $FeCl_3$ zu $FeCl_2$ Abscheidung von S ein. Sammelt man letzteren und wäscht ihn so lange aus, bis man keine Ferrork. mehr erhält, trocknet dann bei 100° und zieht mit reinstem CS_2 aus, so verbleibt ein kleiner Rückstand, der nach dem Lösen in HCl die Fe-Rk. gibt. Letztere ist abhängig von der Fe-Menge der $FeCl_3$-Lsg.; die Menge der anwesenden Säure, sowie die Reaktionsdauer sind auf die Menge des niedergerissenen Fe ohne Einfluß. H_2S gibt in Ferrosalz keine Fällung. Mischt man aber eine Lsg. von $FeCl_3$ mit einer solchen von $Na_2S_2O_3$ und säuert mit HCl an, so enthält das Filtrat neben $FeCl_2$ in Lsg. SO_2; läßt man jetzt H_2S einwirken, so ist der in diesem Falle gefällte S eisenhaltig. *Tr.*

George Auchy. Bestimmung von Schwefel in Werkeisen und Stahl [2]). — Fällt man bei der Königswassermethode den S mit gesättigter $BaCl_2$-Lsg., so erhält man andere Resultate, als wenn man mit verd. Lsg. arbeitet. Löst man in konz. HNO_3, so kann bei Fe mit niedrigem C-Gehalt 1 Tl. S verloren gehen. Dies vermeidet man, wenn man NHO_3 nach und nach zufügt. Bei den Entwickelungsmethoden geht leicht 1 Tl. des S in Verb. mit C verloren. Sie geben zuweilen genaue, zuweilen zu niedere Werte. Man sollte deshalb an einer großen Reihe von Versuchen den größten Fehler bestimmen und die Hälfte davon als Korrektur benutzen. Bei der Königswassermethode enthält das $BaSO_4$, wenn nicht genug freie Säure vorhanden war, Fe_2O_3. Arnold empfiehlt deshalb die Fällung in der Kälte, doch erhielt Vf. hierbei zu niedere Resultate. Nach Blair, der 5 ccm konz. HCl bei der Fällung zugegen sein läßt, erhält man bei $^1/_2$ stündigem Sieden und Stehenlassen über Nacht nahezu vollständige und Fe_2O_3-freie Fällungen. Obgleich nach Blair beim Lösen in Königswasser S-Verlust eintritt, so muß man doch bei C-reichem Stahl behufs Lsg. mit HNO_3 gegen Ende etwas HCl zufügen. *Tr.*

William A. Noyes u. L. Leslie Helmer. Bestimmung von Schwefel in Eisen und Stahl [3]). — Zur Lsg. des Materials verwenden Vff. eine Mischung von 8 ccm Brom und 200 ccm W., in die sie 5 g vom Fe in kleinen Anteilen unter Kühlung eintragen. Nachdem Lsg. eingetreten, wird der Br-Überschuß entfernt, dann filtriert man, erhitzt den ausgewaschenen Rückstand mit Na_2CO_3 im Pt-Tiegel unter Anwendung einer Alkoholflamme, setzt behufs Oxydation etwas NO_3K zu, löst den Rückstand in W. und fällt nach dem Ansäuern mit HCl mittels $BaCl_2$ die H_2SO_4. Von dem im Rückstand gefundenen $BaSO_4$ zählt man $^3/_5$ zu dem bei der Hauptlsg. erhaltenen $BaSO_4$, da man im Rückstand etwas zu viel S findet. Die Hauptlsg., welche $FeBr_3$ enthält, bringt man in einen 500 ccm-Kolben, der 130 ccm 10%iges NH_3 enthält, füllt auf 500 ccm auf, schüttelt gut durch, filtriert durch ein trockenes Filter, und dampft 300 ccm des Filtrats auf 100 ccm ein, indem man hierbei dafür sorgt, daß die Verbrennungsprodd. des Leuchtgases nicht mit der abzudampfenden Fl. in Berührung kommen; schließlich säuert man mit

[1]) Gazz. chim. ital. 31, II, 217—221. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 23, 147—151. — [3]) Daselbst, S. 675—679.

HCl an und fällt mit $BaCl_2$. Das auf S zu prüfende Fe kann man auch dadurch in Lsg. bringen, daß man das Fe (5 g), mit $KClO_3$ (7 g) gemischt, in ein Gemisch von 120 ccm HNO_3 (1,2 g) und 1 g KBr einträgt. Diese Lsg. dampft man hierauf ab, löst in konz. HCl, filtriert und behandelt den Rückstand sowie die Lsg. wie oben. Die Methode von Blair, bei der mit Königsw. gelöst und H_2SO_4 in Ggw. des Fe gefällt wird, gibt unregelmäßige und zu niedrige Resultate; die Methode, bei der H_2S entwickelt und in alkalischer Bleilsg. absorbiert wird, liefert weniger als die Hälfte des anwesenden S. *Tr.*

U. Antony. Bestimmung von Schwefel und von Phosphor in Eisenhüttenprodukten [1]). — Vf. bedient sich, um die beiden Elemente zu oxydieren, des von Lucchesi empfohlenen Gemisches von 4 Tln. MnO_2, 1 Tl. $KMnO_4$ und 1 Tl. Na_2CO_3. 5 g der sehr fein zerteilten Substanz werden mit 40 g vorgenannten Gemisches innig gemischt und im Pt-Tiegel unter zeitweiligem Umrühren mit einem Pt-Draht bis schließlich zur lebhaften Rotglut erhitzt. Nach dem Erkalten laugt man die Masse mit sd. W. aus, kocht das mit HNO_3 angesäuerte Filtrat bis auf 30 ccm ein, erhitzt nach Zusatz von wenig $FeCl_3$, NH_4Cl und NH_3, filtriert und bestimmt im angesäuerten Filtrat mit $BaCl_2$ die H_2SO_4. Den mit NH_3 vorher erhaltenen Niederschlag, der SiO_2 und Ferriphosphat bzw. Fe-Arseniat enthält, löst man in HCl, dampft die Lsg. zur Trockne, erhitzt den Rückstand auf 120 bis 130°, nimmt mit verd. HCl auf, entfernt aus dieser Lsg. eventuell das As mit H_2S und bestimmt nach Entfernung des H_2S in der üblichen Weise mit Molybdänlsg. den P. Liegen Cr oder W vor, so kann man auch diese gleichzeitig nach diesem Verfahren mitbestimmen. *Tr.*

Fred Ibbotson u. Harry Brearley. Phosphorbestimmung in Stahl und Eisen [2]). — Da die früher [3]) empfohlene Methode, bei der P als $(NH_4)_3PO_4 . 12 MoO_3$ gefällt und als $Pb_3(PO_4)_2 + 24 PbMoO_4$ bestimmt wird, bei Roheisen keine zuverlässigen Werte geben und hieran ev. der Graphit schuld sein sollte, so zeigen Vff., daß diese Methode mit oder ohne Beseitigung des Graphits dieselben Werte gibt wie die offizielle Methode. Um Stahl, der 2 bis 3 Proz. Cr enthält und sich in HNO_3 (1,2) nicht vollständig löst, in Lsg. zu bringen, setzen Vff. entweder verd. H_2SO_4 (1 : 3) oder etwas HF oder, wenn die Rk. aufhört, das gleiche Vol. heißes W. zu. Eventuell vorhandenes As wird nach Vffn. mit dem P nicht gefällt, wenn die Fällung des P rasch durch Schütteln geschieht. Vff. beschreiben schließlich nochmals in Kürze die Einzelheiten ihrer Methode. *Tr.*

J. Jas Morgan. Rasche Phosphorbestimmung im Stahl [4]). — Vf. löst 3 g der Stahlprobe in einem Gemisch von HNO_3 und W., gibt zu der sd. Lsg. $KMnO_4$ bis zur Rotfärbung, setzt HCl zu, erhitzt 2 bis 3 Min. und fügt nach dem Erkalten der Fl. behufs der Fe-Fällung NH_3 hinzu. Nach abermaligem Zufügen von HNO_3 wird die klare Fl. mit Ammoniummolybdatlsg. versetzt und der Niederschlag von Phosphormolybdat gesammelt, mit HNO_3 gewaschen, bei 110° getrocknet und dann gewogen. Bei basischen oder anderen phosphorhaltigen Roheisen,

---

[1]) Gazz. chim. ital. **31**, II, 274—277. — [2]) Chem. News **83**, 122. — [3]) Daselbst **82**, 55; vgl. JB. f. 1900, S. 413. — [4]) Chem. News **83**, 154 u. 216.

die bis 1,5 bis 2 Proz. Si enthalten, verwendet man 0,5 g Substanz, filtriert vor der Oxydation mit $KMnO_4$ und fällt dann mit Molybdänlsg. in Ggw. von HNO_3. *Tr.*

Schmitz. Zur Kohlenstoffbestimmung in Stahl und Eisen[1]). — Vf. löst 5 oder 3 g Stahl in einem Gemisch von CrO_3, $CuSO_4$ und H_2SO_4 und verbrennt die dabei noch auftretenden Kohlenwasserstoffe in einer hellglühenden, doppelt gewundenen Pt-Spirale im Luftstrome zu CO_2. Die Spirale bringt man am besten in einen leicht herzustellenden Asbestturm, um Zugluft zu erhalten. Zum Lösen dient ein vom Vf. selbst konstruierter Kolben mit Kühlvorrichtung. *Tr.*

George Auchy. Notiz über die Bestimmung von Silicium in Stahl[2]). — Vf. weist darauf hin, daß bei Anwendung der alten schwedischen Methode, bei der H_2SO_4 allein zur Behandlung des Stahles dient, geringere Fehler sich ergeben, als wenn man die Methode von Drown anwendet, d. h. den Stahl mit $HNO_3 + H_2SO_4$ behandelt. Im letzteren Falle beträgt der Verlust an SiO_2 nach den Versuchen des Vfs. 0,133 bis 0,168 Proz., nach der schwedischen Methode nur 0,096 Proz. *Tr.*

E. Spatz. Zur Aluminiumbestimmung im Stahl[3]). — Vf. löst zu diesem Zwecke 1 g Stahlspäne in 15 bis 20 ccm W. + 2 ccm H_2SO_4 (1,84) in einer Pt-Schale auf dem Wasserbade, spült die Lsg. in eine Pt- oder Ag-Schale von 400 ccm und elektrolysiert nach Zusatz von 40 g oxalsaurem Ammonium, bis alles Fe abgeschieden ist und in der Fl. sich nicht noch in Spuren nachweisen läßt. Nach Classen fällt $Al(OH)_3$ erst als weißes Pulver aus, wenn alles Fe metallisch niedergeschlagen ist. Sollte dieser Punkt überschritten sein, so stellt man die Pole um. Sind in der Fl. noch Spuren von Fe nachweisbar, so dampft man die Fl. ein, schm. den Rückstand mit einer gewogenen Menge $KHSO_4$, setzt zu der mit H_2SO_4 angesäuerten wäss. Lsg. der Schmelze einige Tropfen Ammoniumphosphat, fällt mit NH_3, löst in HCl, fällt wieder mit NH_3 und wägt das Gemenge von Fe- und Al-Phosphat. Im Pt-Tiegel schm. man nun den Niederschlag mit einer gewogenen Menge $KHSO_4$, löst die Schmelze in verd. H_2SO_4 und titriert nach Reduktion mit Zn das Fe mit $KMnO_4$. Das Fe, als Phosphat berechnet und von obiger Menge abgezogen, gibt Al-Phosphat bzw. den Al-Gehalt des Fe. Das angewandte $KHSO_4$ ist auf Al und Fe zu prüfen. *Tr.*

Rudolf Fieber. Bestimmung des Wolframs im Wolframstahl[4]). — Vf. löst 5 g des in Spanform gebrachten Stahles in starker HCl, kocht die Lsg. und schließt den abfiltrierten Niederschlag mit $Na_2CO_3 + K_2CO_3$ auf. Die in W. aufgenommene Schmelze mit der HCl-Lsg. vereinigt, wird eingedampft und der Rückstand bei 120° getrocknet. Nach dem Aufnehmen mit HCl spült man in ein Becherglas, kocht 3 Stdn. und filtriert von Wolframsäure, SiO_2 sowie Spuren von Fe und Cr ab. Das Filtrat kocht man nochmals 3 Stdn. und filtriert von neuem durch dasselbe Filter. Den Filterrückstand schm. man hierauf mit $Na_2CO_3 + K_2CO_3$, löst die Schmelze in w. W., filtriert die Oxyde des Cr und Fe ab, neutralisiert das Filtrat mit HNO_3 und fällt

[1]) Chemikerzeit. 25, 684. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 23, 817—820. — [3]) Zeitschr. öffentl. Chem. 7, 60—62. — [4]) Chemikerzeit. 25, 1083.

Wolfram als wolframsaures Quecksilberoxydulsalz mit $Hg_2(NO_3)_2$. Die Lsg. mußte vor der Fällung genau neutral und durch Erhitzen von CO_2 befreit sein. Den mit dem Hg-Salz gefällten Niederschlag befreit man nach dem Auswaschen mit $Hg_2(NO_3)_2$ durch Abrauchen mit HF von SiO_2. *Tr.*

Otto Herting. Kritische Betrachtung der McKennaschen Methode der Analyse von Wolfram- und Chromstahl. Die Bestimmung der Wolframsäure und Trennung derselben von der Kieselsäure[1]). — Vf. weist durch seine Mitteilung nach, daß die von McKenna beschriebene Methode zur Bestimmung von Si, S und W[2]) unrichtig ist, und schlägt für Ferrowolfram folgende Arbeitsweise vor. 1 bis 3 g Substanz zers. man mit Königswasser, dampft zweimal mit HNO_3 auf dem Wasserbade ein, trocknet bei 120°, nimmt mit verd. HNO_3 auf, filtriert, schm. den Rückstand mit Na_2CO_3, nimmt in W. auf, dampft das vom Fe-Rückstand getrennte Filtrat mit HNO_3 zweimal ein, nimmt mit HNO_3-haltigem W. auf, filtriert und wägt nach dem Glühen den Rückstand von $SiO_2 + WO_3$. Letzteren schm. man dann mit der fünffachen Menge $KHSO_4$ und digeriert die Schmelze mit einer schwachen $CO_3(NH_4)_2$-Lsg., wobei SiO_2 ungelöst bleibt, während WO_3 in Lsg. geht. Die titrimetrische Bestimmung der WO_3 nach v. d. Pfordten gab Vf. keine befriedigenden Resultate. Doch läßt WO_3 sich in Ggw. von SiO_2 mit NaOH in Ggw. von Phenolphtaleïn titrieren, indem man den Niederschlag von $WO_3 + SiO_2$ von freier HNO_3 durch Waschen mit 5- bis 10%iger NO_3K-Lsg. befreit, mit W. aufkocht und dann titriert. *Tr.*

A. G. McKenna. Erwiderung auf obige Mitteilung[3]). — Vf. antwortet auf die Kritik, welche seine Methode von Herting erfahren hat. Herting habe auf Grund eines Referates, ohne die Originalabhandlung einzusehen, kritisiert. Die verschiedenen Einwände, die Herting gegen die Methode des Vfs. erhebt, weist Vf. zurück, auch sei seine Cr-Bestimmung nicht mit der von Ledebur beschriebenen Methode identisch, da Vf. das Chrom titrimetrisch ermittele. *Tr.*

J. W. MacBain. Oxydation von Ferrolösungen durch freien Sauerstoff[4]). — Vf. hat durch Zusatz von Rhodanammonium auf kolorimetrischem Wege die Geschwindigkeit der Entstehung von *Ferriionen* beim Zusammenbringen von *Ferrosalzlsgg.* mit O-Lsgg. gemessen. Bei Lsgg. von $FeSO_4$ in verd. H_2SO_4 war die Reaktionsgeschwindigkeit der O-Konz. proportional. Die nach der Gleichung für Rkk. erster Ordnung berechneten Konstanten sind dem Quadrat der Konz. des Salzes zwischen $^1/_2$- und $^1/_{50}$-n-Lsgg. proportional. Der Gehalt an H_2SO_4 ist auf die Rk. erst in starker Konz. ($^1/_2$ n) von Einfluß und setzt den Wert der Konstante im Verhältnis 2 : 3 herab, so daß die Rk. trimolekular ist. In $FeCl_2$-Lsgg., die sich ähnlich verhalten, wirkt konz. HCl auf die Rk. hemmend. In Ferroacetatlsgg. scheint die Rk. tetramolekular zu sein, Essigsäurezusatz verzögert die Rk. Mit steigender Temperatur nimmt in allen Fällen die Geschwindigkeit zu. *Gthr.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 165—166 und Chem. News 84, 75. — [2]) Vgl. JB. f. 1900, S. 415. — [3]) Chem. News 84, 75—76 und Zeitschr. angew. Chem. 14, 828—829. — [4]) J. physic. Chemistry 5, 623—638.

J. Férée. Über eine neue Darstellungsweise des Eisenoxyduls[1]). — Flüssiges Fe-Amalgam ist an der Luft wenig veränderlich, festes ist oxydabler und überzieht sich an der Luft mit einem schwarzen Pulver, das nach Ramann und Joule metallisches Fe, nach anderen Forschern Fe_2O_3 sein soll. Um diesen Widerspruch aufzuklären, hat Vf. pastenförmiges Fe-Amalgam der Luft ausgesetzt und das schwarze Pulver von Hg durch Schlämmen mit W. getrennt. Es zeigte sich, daß in dem schwarzen Pulver FeO vorlag, das, wenn es längere Zeit mit Luft in Berührung bleibt, in Fe_2O_3 übergeht. Auf 350° erhitzt, verbrennt es unter Funkensprühen zu Fe_3O_4. Langsame Oxydation des obigen Amalgams an trockener Luft liefert daher FeO. Die Fe-Amalgame zersetzen sich daher nicht in Fe und Hg, sondern die Abscheidung des Hg ist immer von einer Oxydation des Fe begleitet. *Tr.*

A. Kaufmann. Über den kathodischen Angriff des Eisens in Ammonnitratlösung und über ein neues Eisenoxyduloxyd[2]). — Nach Haber löst sich Fe, wenn man eine bei 0° gesättigte Ammoniumnitratlsg. mit einer Tonzelle als Diaphragma, mit einer Kohlenanode und Fe-Kathode bei kleiner kathodischer Stromdichte (0,02 Amp. pro qdm) elektrolysiert, zu einer goldgelben Fl. in der rasch ammoniakalisch werdenden Kathodenlauge unter allmählicher Abscheidung von Eisenoxydhydrat. Vf. bestätigte diese Angabe von Haber und zeigt, daß metallisches Fe von gesättigter Lsg. von NO_3NH_4 in NH_3 zu Ferroammoniumnitrat unter Gasentw. gelöst wird. Andere NH_4-Salze äußern diese Wirkung in geringerem Maße. Feine Verteilung des Fe und Wärme begünstigen den Vorgang. Der kathodische Angriff des Fe in NO_3NH_4-Lsg. erklärt sich dadurch, daß bei Stromdurchgang eine an NH_3 und NO_3NH_4 reiche Lsg. an der Kathode sich bildet. Die Ferroammoniumnitratlsg. in NH_3 enthält Fe wesentlich oder vollständig in Form eines komplexen Kations. Beim Erhitzen fällt aus dieser Lsg. ein magnetisches *Eisenoxyduloxyd*, $Fe_8O_{11} = 2FeO.3Fe_2O_3$, das sich durch seine Farbe von dem gewöhnlichen Fe_3O_4 unterscheidet, da es nicht braun, sondern tiefschwarz mit bläulichem Stich gefärbt ist. Das Oxyd Fe_8O_{11} kann man auch erhalten, wenn man zu einer Lsg. von $FeSO_4$, die mit NH_3 (20%ig) gekocht wird, NO_3K, in möglichst wenig W. gelöst, gibt und dann 1/4 Stde. kräftig zum Sieden erhitzt. *Tr.*

Karl Wülfing in Old Charlton, Kent, London, England. Verfahren zur Darstellung von Eisenoxyduloxyd und Chlorammonium aus Eisenchlorürlaugen. [D. R.-P. Nr. 121744][3]). — *Eisenchlorürlaugen* werden mit Fe-Abfällen zur Trockne verdampft. Die Lsg. des Rückstandes in W. wird teilweise mit NH_3 gesättigt, aufgekocht und nochmals mit NH_3 versetzt. Das ausgeschiedene *Eisenoxyduloxyd* filtriert man ab und läßt aus dem Filtrat NH_4Cl auskristallisieren, das frei von Fe ist. *Gthr.*

L. L. de Koninck. Bestimmung des Eisenoxyduls in Silikaten und Gesteinen. Einfluß des Pyrits[4]). — Gegenüber Hillebrand und Stokes[5]) erinnert Vf. daran, daß er schon 1883 auf den Einfluß des

[1]) Bull. soc. chim. [3] 25, 615—617. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 733—741. — [3]) Patentbl. 22, 1024. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 26, 123—124. — [5]) Daselbst 25, 326; vgl. JB. f. 1900, S. 412.

Pyrits bei Bestimmung von Ferroverbb. in Silikaten hingewiesen habe, indem er zeigte, daß beim Erhitzen von Pyrit mit $FeCl_3$ und HCl auf 200° ein einziges Fe-At. des Pyrits die Bildung einer 15 At. entsprechenden Menge an Ferrosalzen verursacht. *Tr.*

W. F. Hillebrand und H. N. Stokes. Notiz über den Einfluß von Pyrit und anderen Sulfiden auf die Bestimmung von zweiwertigem Eisen[1]. — Die Arbeit von de Koninck[2], in der dieser schon lange vor den Vffn. den Einfluß des Pyrits auf die Bestimmung von zweiwertigem Fe erkannt hatte, ist, da sie schwer zugänglich und in anderen Zeitschriften nicht referiert war, von den Vffn. übersehen worden. *Tr.*

Otto Ruff. Über das Eisenoxyd und seine Hydrate[3]. — Vf. gibt über seine Versuche folgende Zusammenfassung: Das rote kolloidale Eisenhydroxyd geht unter hohem Druck unter W. in relativ kurzer Zeit in ein wirkliches Hydrat über, und zwar in Brauneisenstein bei etwa 42,5°, in Goethit bei 42,5 bis 62,5°, darüber hinaus in Hydrohämatit. Die obere Temperaturgrenze für letztere Verb. wurde nicht aufgefunden. Die Art des jeweils sich bildenden wirklichen Hydrats des Eisenoxyds ist im wesentlichen nur von der Tension des Wasserdampfes seiner Umgebung abhängig. Die gelbe Modifikation des Eisenhydroxyds ist kein wahres Kolloid, wie dies van Bemmelen annimmt, da sein H_2O-Gehalt durch hohen Druck selbst bei einer Temperaturänderung zwischen 40 und 70° kaum beeinflußt wird. Das rote Kolloid geht unter gewöhnlichem Drucke und Temperaturverhältnissen zunächst nur sehr langsam in wasserfreies Oxyd über, dieses nimmt, gleichzeitig mit diesem Prozeß, jedoch langsamer H_2O auf und verwandelt sich zuletzt in Brauneisenstein, der unter normalen Verhältnissen das einzige stabile Hydrat des Eisenoxyds darstellt. Reines Roteisenerz kann aus seinem Hydrat nur bei höherer Temperatur, also z. B. im Granitkontakt, aus dem Kolloid aber nur unter besonders günstigen Verhältnissen während seiner Dehydratisierung sich bilden. *Tr.*

W. Manchot und O. Wilhelms. Über Superoxyde des Eisens und die katalytische Wirkung der Eisensalze[4]. — Bei der Oxydation von Ferroverbb. durch freien O wird auf 1 Fe 1 O verbraucht, was durch die Annahme eines primär entstehenden Superoxyds FeO_2 (drückt nur die Oxydationsstufe, nicht eine Verb. aus) sich am einfachsten erklären läßt. Es sollte nun weiter festgestellt werden, ob dieses FeO_2 auch sonst auftritt, wo Anzeichen für die intermediäre Bildung eines Eisensuperoxyds vorhanden sind. In dem experimentellen Teile wird die Einw. von H_2O_2 auf $FeSO_4$ in Ggw. von JK in neutraler Lsg., ferner die Einw. von $FeSO_4$ auf H_2O_2, drittens Einw. von $Fe_2(SO_4)_3$ auf H_2O_2, sowie schließlich Einw. von H_2O_2 auf $FeSO_4$ in Ggw. von JK in saurer Lsg. behandelt. Die erste Rk., bei der H_2O_2 auf $FeSO_4$ in Ggw. von JK einwirkt, ist keine katalytische, auf 1 Fe'' werden 2 Äq. O zur Oxydation von JK verbraucht, dazu kommt noch 1 Äq. O für den Übergang von Oxydul zu Oxyd, so daß sich für das intermediäre Eisensuperoxyd die Zus. Fe_2O_5 oder ein Hyperjodid FeJ_5 ergibt. Daß $FeSO_4$ erheblich

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 27, 125—126. — [2] Ann. soc. geolog. Belg. 10, 101 (1882—1883). — [3] Ber. 34, 3417—3430. — [4] Daselbst, S. 2479—2490.

mehr H_2O_2 verbraucht, als zur Bildung von Fe_2O_3 nötig ist, kann auch ohne JK festgestellt werden. Vermischen von $FeSO_4$ mit H_2O_2 im Nitrometer gibt O-Entw. Ferrisulfat wirkt auf H_2O_2 langsamer ein als $FeSO_4$. Man kann sowohl Ferro- als auch Ferri-Salz als O-Überträger bei Oxydationen mit H_2O_2 verwenden. In saurer Lsg. wird der Nachweis von H_2O_2 vermittelst JK und $FeSO_4$ unsicher, die Jodabscheidung wird verzögert durch die freie Säure, da sie die Oxydation der Ferroverb., sowie die O- oder H_2O_2-Anlagerung an die Ferriverb. verlangsamt. *Tr.*

W. Pick. Über die elektrochemische Bildung eisensaurer Alkalisalze[1]. — Die Untersuchung ergab, daß jedes Fe bei anodischer Polarisation in konz. Alkalilaugen Ferrat liefert, und zwar Gußeisen am leichtesten, schwieriger Stahl, am schwierigsten Schmiedeeisen. Schmiedeeisen oder Stahlstücke, die zunächst kein Ferrat geben, regt man dazu an, indem man sie abwechselnd anodisch und kathodisch polarisiert oder lange Zeit einer schwachen anodischen Polarisation in starkem Alkali unterwirft. Fe, das zur Ferratbildung gedient hat, wird dunkel, ist passiv und gegen Verrostung widerstandsfähig. In NaOH sind die Stromausbeuten an Ferrat günstiger als in KOH, sie sind um so besser, je konzentrierter der Elektrolyt. Bei 0,1 Amp. pro qdm gibt in NaOH Gußeisen 47 Proz., Stahl 26 Proz., Schmiedeeisen 14 Proz., in KOH erhält man 37 Proz. bzw. 13 Proz. bzw. 2 Proz. Stromausbeute. Temperaturerhöhung begünstigt die Ferratausbeute. Galvanisch gefälltes Fe gibt in einer Classenschen Pt-Schale bei 0° ein Minimum, bei 30° gegen 16 Proz., bei 70° gegen 80 bis 100 Proz. Ferratausbeute. Ferrat- und O-Ausbeute ergänzen sich zu 100 Proz., Ferrit wird primär dabei nicht gebildet. Das Potential Ferrit ⟶ Ferrat liegt bei — 0,78 Volt, dasjenige von konz. Alkalilauge gegen aktives Fe bei + 0,6 Volt. Das Potential des passiven Fe, das zur Ferratbildung gedient hat, liegt bei niedriger Temperatur nahe beim Potential Ferrit ⟶ Ferrat, bei höherer Temperatur (70°) ist es um mehrere Zehntel Volt nach der kathodischen Seite verschoben. *Tr.*

F. Haber. Über die Ferritlösungen[2]. — Nach Vf. geben Ferratlsgg. beim Aufkochen Ferritlsgg. und lassen sich letztere durch den elektrischen Strom wieder in Ferratlsgg. zurückverwandeln. Zur quantitativen Bestimmung der Ferritmenge teilte Vf. ein größeres Vol. gekochter Ferratlsg., bestimmte in dem einen Teil den Fe-Gehalt, den anderen Teil versetzte er in einer N-atm. mit $^1/_{30}$ $SnCl_2$-Lsg., säuerte an und maß den $SnCl_2$-Überschuß mit Jod zurück. Der Verbrauch an $SnCl_2$ gibt die O-Menge, die Fe in der Lsg. über das Oxydul hinaus gebunden enthielt. Um den Zerfall von $Sn(ONa)_2$ in Sn und Stannat, der in der konz. Alkalilsg. leicht eintreten kann, zu verhüten, ist niedrige Temperatur und schnelles Arbeiten nötig, da sonst nach dem Ansäuern zu wenig Jod zum Zurücktitrieren verbraucht wird. In den Ferritlsgg. tritt $Fe(OH)_3$ als schwache Säure auf. *Tr.*

Ed. Schaer. Über physikalische und chemische Veränderungen der Eisenoxydsalze in ihren Lösungen[3]. — Bei den beschriebenen Ver-

[1] Zeitschr. Elektrochem. 7, 713—724. — [2] Daselbst, S. 724—726; vgl. JB. f. 1900, S. 416. — [3] Arch. Pharm. 239, 257—283.

suchen handelt es sich hauptsächlich um folgende Punkte: 1. Einfluß der hydrolytischen Dissoziation auf die Färbung von Ferrisalzlsgg. verschiedener Stärke bei Verdünnung (gewöhnliche Temperatur), sowie die Erwärmung der verd. Lsgg. 2. Art der durch Dissoziation bzw. durch Verdünnung und Erhitzen wäss. Lsgg. bewirkten Färbungen im Vergleich zu den bei alkoh. Lsgg. auftretenden Färbungen der Lsgg. 3. Farbveränderungen (bzw. Dissoziationserscheinungen) bei Erwärmung alkoh. Lsgg. 4. Einfluß des W. und A., sowie der Erwärmung auf die Intensität gewisser chemischer Rkk. der Ferrisalze. 5. Einfluß der Haloidsalze auf Färbung (Dissoziationsverhältnisse) bei wäss. und alkoh. Lsgg. 6. Einw. der SO_2 auf die Färbung, sowie auf einzelne Oxydationswirkungen von Ferrisalzen. Bezüglich der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. *Tr.*

Ed. Schaer. Beobachtungsreihen über Veränderung physikalisch-chemischer Eigenschaften von verschiedenen Ferrisalzen bei Verdünnung mit Wasser oder mit Alkohol, sowie bei Erwärmung, bei Zusatz chemischer Reagenzien und bei Gegenwart von Haloidsalzen[1]). — Diese Mitteilung enthält das eigentliche Versuchsergebnis für die früher gemachten Mitteilungen[2]). *Tr.*

P. Pfeiffer. Eisenchlorürpyridin[3]). — Als Vf. violettes $CrCl_3$ 2 Tage lang mit Pyridin in einem Eisengefäß kochte, entstanden nach dem Abkühlen blätterförmige, grasgrüne Prismen, die beim Zerreiben ein kanariengelbes Pulver gaben. Zu derselben Verb. gelangt man neben $Cr(OH)_3$ (?), wenn man violettes $CrCl_3$ mit Pyridin unter Zusatz von Eisendraht erhitzt. Das in beiden Fällen gewonnene *Eisenchlorürpyridin* ist wahrscheinlich mit der von Reitzenstein[4]) beschriebenen Verb. identisch. Die Zus. ließ sich noch nicht genau feststellen, doch liegt sicher eine Ferroverb. vor. *Tr.*

Frank N. Speller. Über die Trennung des Eisenchlorids in wässeriger Salzsäure von anderen Metallchloriden durch Äther[5]). — Vf., welcher die von J. W. Rothe empfohlene Methode bei Nickelstahl anwenden wollte, hat die Bedingungen, unter denen sich diese Trennung am besten bewerkstelligen läßt, studiert, indem er HCl von verschiedener D. (1,193 bis 1,0424) benutzte. Die vollständigste Trennung wurde bei Anwendung einer HCl von der D. 1,100 bis 1,115 erreicht, für jedes Dezigramm Fe sind 5 ccm Ä. nötig, wenn das HCl-Vol. 15 ccm nicht überschreitet. Ni-, Co-, Cu-, Mn-, Cr- und Al-Salze in HCl (1,105) gehen beim Schütteln mit Ä. nicht in diesen über. Vf. führt schließlich die Trennungsmethode wie folgt aus: Die mit HNO_3 versetzte Chloridlsg. wird in einem weithalsigen Erlenmeyer auf einer Eisenplatte bis zur Sirupdicke eingedampft und der Rückstand nach dem Überspülen mit möglichst wenig HCl (1,105) in einem geeigneten Schüttelgefäß mit Ä. (5 ccm für 0,1 g Fe) 3 bis 4 Min. geschüttelt. Die vom Ä. nicht aufgenommene Fe-Menge kann entweder durch abermaliges Ausschütteln entfernt oder auf chemischem Wege von den anderen Metallen getrennt werden. *Tr.*

---

[1]) Arch. Pharm. 239, 340—353. — [2]) Daselbst, S. 257; vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 29, 138—139. — [4]) Daselbst 18, 284; vgl. JB. f. 1898, S. 253. — [5]) Chem. News 83, 124—125.

H. Procter Smith. Trennung des Eisenchlorids von anderen Metallchloriden durch Äther[1]). — Vf. löst bei *Nickelstahl* 1 g desselben in HCl, oxydiert mit HNO_3, dampft zum Sirup ab, spült mit möglichst wenig HCl, die aus 1 Tl. HCl (1,2) und 1 Tl. W. bereitet ist, in ein Reagenzrohr (Fl. soll 25 bis 30 ccm nicht überschreiten), das in einen Soxhletapp. eingesetzt und mit einem kleinen Trichter- und einem Heberröhrchen versehen wird. Das im Soxhletapp. mit Ä. extrahierte $FeCl_3$ wird möglichst von der Fl. getrennt, die Fl. wird nach Abdampfen der letzten Spuren des Ä. mit einigen Tropfen HCl versetzt, in Abwesenheit von Chrom mit NH_3 die Spur Fe gefällt und das blaue Filtrat mit CNK in Ggw. von AgJ zur Ni-Bestimmung titriert. Ist Cr zugegen, so fällt man nach dem Extrahieren des $FeCl_3$ das Ni mit Br und NaOH, löst die ausgewaschene Fällung in HCl, fügt NH_3 zu und arbeitet wie oben weiter. Der Extraktionskolben des Soxhletapp. enthält eine Schicht W. und über dieser den zum Extrahieren nötigen Ä. *Tr.*

Giovanni Strüver. Reaktion von Schwefeleisen und natürlichem Schwefel auf Kupfer und Silber bei gewöhnlicher Temperatur und im Trocknen[2]). — Pyrit schwärzt Cu- und Ag-Blech nur langsam, Markasit rasch, Kobaltit und Arsenkies sind ohne Einw. S-reiche Verbb. reagieren besonders rasch. S schwärzt Ag und Cu rasch, Pb bleibt unverändert. As tritt mit Ag und Cu unter obigen Bedingungen nicht in Rk. Bei obiger Rk. ist H_2S-Bildung ausgeschlossen, da Hauerit, (MnS_2), Bleiweiß nicht schwärzt. *Tr.*

R. Auzenat. Bestimmung des Schwefels in Eisenpyrit[3]). — Um im Pyrit den S zu oxydieren, empfiehlt Vf., 0,5 g desselben bei 100° zu trocknen und mit 20 ccm einer 10%igen NaCl-Lsg., 10 ccm HCl und 10 ccm HNO_3 zu behandeln und die Lsg. im Ölbade bei 120° zu verdampfen. Ferner soll man das $BaSO_4$ nicht, wie Lunge angibt, nach ½ Std., sondern nach Vf. erst nach 6 Stdn. abfiltrieren. *Tr.*

Leonard P. Morgan und Edgar F. Smith. Versuche mit Kupferkies[4]). — Um die Oxydationsstufe des *Eisens* im Kupferkies zu ermitteln, haben Vff. letzteren im HCl-Strome behandelt, indem die Substanz in einem im Rohr befindlichen Schiffchen mittels eines Bunsenbrenners erhitzt wurde. Der Schiffcheninhalt in wäss., stark mit W. verd. Lsg., nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 mit $KMnO_4$ titriert, gab einen Fe-Gehalt von 30,56 bis 30,72 Proz. Die Zus. des Kupferkieses ist demnach $CuFeS_2$ (verlangt 30,5 Proz.). Erhitzt man das Mineral mit $CuSO_4$-Lsg. im geschlossenen Rohre, so wird obiges Resultat bestätigt, d. h. der Kupferkies enthält Fe nur als Ferroverb., scheint daher ein Markasit zu sein, in dem Cu eine äquivalente Menge Fe ersetzt. *Tr.*

Gilbert John Fowler. Eisennitrid[5]). — Vf. hat Eisennitrid dargestellt durch Einw. von NH_3 auf $FeCl_2$ bzw. $FeBr_2$, sowie durch Einw. von NH_3 auf fein verteiltes Fe und auf Eisenamalgam. Bei niederer Temperatur absorbiert 1 Mol. $FeCl_2$ 6 Moll. NH_3, es entsteht eine weiße, voluminöse Masse, die bei 100° NH_3 abgibt. Bei weiterem Erhitzen

---

[1]) Chem. News 83, 153. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 10, I, 233—236. — [3]) Monit. scientif. [4] 15, II, 635. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 23, 107—109. — [5]) Chem. Soc. J. 79, 285—299.

findet Reduktion des $FeCl_2$ statt, und es entstehen Eisennitrid, NH_4Cl und wenig N. Die Bildung von Hydrazinverbb. wurde nicht beobachtet. Zur Bereitung des Nitrids ist ungefähr eine Temperatur von 600° nötig. Analog dem $FeCl_2$ verhält sich $FeBr_2$. Die beste Temperatur für die Darst. von Eisennitrid aus fein verteiltem Fe (durch Reduktion von Fe_2O_3 in H-atm. erhalten) liegt über dem Smp. des Zinks (412°). Erhitzt man Eisenamalgam (enthielt 10 Proz. Fe, bildete eine Masse von butterartiger Beschaffenheit) im NH_3-Strome, so entsteht gleichfalls Eisennitrid. In Übereinstimmung mit Stahlschmidt fand Vf., daß nur ein *Eisennitrid* existiert und daß dieses der Zus. Fe_2N entspricht. Es ist nur wenig magnetisch, D. 6,25. Beim Erhitzen des Nitrids im Luftstrome auf 200° entsteht Fe_2O_3 und N. Von Br wird das Nitrid nur langsam angegriffen; die Einw. scheint von etwas HBr des Br herzurühren. Äth. Jodlsg. ist ohne Rk. Beim gelinden Erwärmen des Nitrids in Cl tritt Glühen ein unter Bildung von N und $FeCl_3$. In verd. HCl sowie H_2SO_4 löst sich das Nitrid unter H-Entw. und Bildung von Fe- und NH_4-Salzen. HNO_3 wirkt, selbst konz., nur langsam ein. HCl-Gas greift erst bei 220° an. NO wirkt wie folgt: $2FeN + 2NO = 2FeO + N_2$. Beim Erhitzen mit CO entstand kein Cyan; durch CO_2 wird Eisennitrid erst bei etwa 530° oxydiert. H_2S gibt bei 200° FeS, NH_4SH und H. Beim Erhitzen mit Wasserdampf entsteht NH_3. Mit C und Na erhitzt, bildet sich CNNa. Beim Erhitzen mit C_2H_5J liefert das Nitrid keine Amine, sondern ein aus Olefinen und Paraffinen bestehendes Gas. Gleichzeitige Einw. von H_2O_2 und H_2SO_4 gab als Gase H und O. Die Zersetzungstemperatur des Nitrids liegt über 600°. *Tr.*

Gilbert John Fowler und Philip Joseph Hartog. Bildungswärme und Konstitution des Eisennitrids[1]). — Zur Bestimmung der Bildungswärme wurde das Nitrid in H_2SO_4 (49 g in 1 l) gelöst ($2Fe_2N + 6H_2SO_4, aq = 4Fe_2SO_4, aq + 2NH_4HSO_4, aq + H_2$) und zur Vermeidung der Oxydation des $FeSO_4$ ein N-Strom durch die Fl. geleitet. Das Mittel von drei Bestimmungen ergab 81,56 cal. als thermischen Wert. Hieraus berechnet sich die Bildungswärme zu 3,04 Cal. Wahrscheinlich hat das Nitrid die folgende Konstitutionsformel: $\begin{matrix}Fe\\|\\Fe\end{matrix}\!>N.N<\!\begin{matrix}Fe\\|\\Fe\end{matrix}$. *Tr.*

Gustave Gin. Gewinnung von Ferrosilicium mittels Elektrizität[2]). — Vf. beschreibt den Energieverbrauch für die elektrische Darst. des Ferrosiliciums, bei der er von Fe, Quarz und Koks oder Eisenerz, Quarz und Koks bzw. Martinschlacken und Koks ausgeht. Vf. stellt auch Si nach dem Verfahren von Scheid aus Kohle und SiO_2 oder Carborundum und SiO_2 dar. *Tr.*

Ad. Jouve. Über Eisensilicide[3]). — Das *Eisensilicid* Fe_2Si findet sich in 20%igem Ferrosilicium und kann aus gewissen Sorten direkt in kleinen Prismen erhalten werden. *Eisensilicid*, FeSi, bildet regelmäßige Tetraëder und kommt in Ferrosilicium mit mehr als 25 Proz. Si vor. Man erhält es auch aus Ferrosilicium durch Schmelzen mit Si. Das *Eisensilicium*, $FeSi_2$, konnte Vf. in industriellem Ferrosilicium nicht

[1]) Chem. Soc. J. 79, 299—301. — [2]) Elektrochem. Zeitschr. 8, 148—150; Ref. Chem. Centr. 72, II, 1037—1038. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 25, 290—293.

nachweisen, es scheint diese von de Chalmot beschriebene Verb. nur eine Legierung oder Mischung von FeSi und Si zu sein. Verbb. Fe_3Si_2 bzw. Fe_5Si_2 konnten nicht kristallisiert erhalten werden, ihre Existenz ist anzuzweifeln. Alle kristallisierten, von Vf. untersuchten Eisensilicide enthielten C (0,67 bis 2,28 Proz.); C scheint das Si zu ersetzen. *Tr.*

P. Lebeau. Über Eisensilicide[1]). — Vf. hat das Vorkommen der drei Eisensilicide $SiFe_2$, SiFe und Si_2Fe im Handelsferrosilicium nachgewiesen. Das *Eisensilicid*, SiFe, erhielt er durch Behandeln einer 35%igen, Si enthaltenden Ferrosiliciumprobe durch abwechselnde Behandlung mit Säuren und 10%iger NaOH, sehr kleine, tetraëderähnliche Kristalle, $D.^{15}$ 6,16. Alle von Vf. untersuchten Silicide enthielten C. Im Handelsferrosilicium wurden oft auch Ca, Siliciumkohlenstoff, S und P gefunden. Die von Vf. untersuchten industriellen Ferrosiliciumproben enthielten nur 33 Proz. an Fe gebundenes Si, während de Chalmot als Grenze 50 Proz. angibt. Um das von de Chalmot beschriebene Si_2Fe darzustellen, erhitzte Vf. Kupfersilicid mit Fe im elektrischen Ofen, erhielt aber dabei SiFe. Ein *Silicid*, $FeSi_2$, entstand schließlich beim Schmelzen von Fe mit Si im elektrischen Ofen. Der Regulus enthielt 80 Proz. Si, derselbe wurde zur Beseitigung des nicht in Rk. getretenen Si mit verd. Lauge bei 100° behandelt; die nach dem Waschen mit HNO_3 resultierenden Kristalle bestanden aus der Verb. $FeSi_2$, die in HF vollständig l. ist. *Tr.*

P. Lebeau. Über den Zustand des Siliciums in Gußeisen und in Ferrosilicium von geringem Gehalt[2]). — Vf. ist der Ansicht, daß in den genannten Prodd. Si nur in gebundener Form als $SiFe_2$ anzutreffen ist. Behandelt man nämlich obige Prodd. mit HNO_3 oder Kupferkaliumchlorid (diesen Reagenzien gegenüber ist Si beständig), so konnte in dem Rückstand nie freies Si nachgewiesen werden. Von den bekannten Eisensiliciden Si_2Fe, SiFe und $SiFe_2$ kann Si_2Fe nur in Ggw. eines großen Si-Überschusses sich bilden, während SiFe leicht dissoziiert: $2\,SiFe \rightleftharpoons SiFe_2 + Si$. Beständig ist nur die Verb. $SiFe_2$. Man kann sie in geschmolzenem Ag lösen und nach dem Lösen des Ag in HNO_3 unverändert wiedererhalten. Diese Verb. ist deshalb im Gußeisen und Ferrosilicium von geringem Si-Gehalt anzunehmen. *Tr.*

G. Watson Gray. Calciumbestimmung in hochprozentigem Ferrosilicium[3]). — Vf. hat in *Ferrosilicium*, speziell in solchem, das im elektrischen Ofen hergestellt ist, Ca gefunden. Ein Material mit 44,05 Proz. Fe und 45,28 Proz. Si enthielt neben verschiedenen anderen Elementen (Mn, Cr, Al, Mg, W, C, S, P) 3,29 Proz. Ca. Zur Bestimmung des letzteren hat Vf. 1 g der fein pulverisierten Substanz mit 4 g $K_2CO_3 + Na_2CO_3$ aufgeschlossen und die Schmelze in der üblichen Weise mit W. und HCl behandelt. Da hierbei sich nicht alles Fe von der Tiegelwandung loslösen läßt, so schm. man zur Entfernung des Fe mit $KHSO_4$. Fe, SiO_2 werden dann in der üblichen Weise bestimmt, desgleichen Ca, Al, Mg. Für die Bestimmung von C, S und P nimmt man besondere Proben der Substanz in Arbeit. *Tr.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 25, 534—538; Compt. rend. 132, 681—683; vgl. auch JB. f. 1900, S. 422. — [2]) Compt. rend. 133, 1008—1010. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 20, 538—539.

Nickel. Kobalt.

Moritz Kugel in Berlin. Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von zähem, walzfähigem Nickel oder verwandten Metallen, sowie den Legierungen dieser Metalle. [D. R.-P. Nr. 117054][1]). — Eine *Nickelsalzlsg.* wird mit einer starken Mineralsäure versetzt, welche durch den Strom in ihrer Zus. nicht verändert wird. Erhitzt man den Elektrolyten während der Elektrolyse auf über 30°, so gelingt es, das Ablösen des Ni-Niederschlags zu verhindern und ein zähes, biegsames und dehnbares Ni von homogener Struktur in jeder beliebigen Dicke abzuscheiden. *Gthr.*

Allerton Cushman. Flammenfärbung des Nickels [2]). — Da Smithell die von Hartog beschriebene Flammenfärbung des Nickelacetats nicht von Ni, sondern einem unbekannten Element herrührend ansah, so teilt Vf. mit, daß er ähnliche Flammenfärbungen, wie sie Hartog beschreibt, auch schon 1897 an Nickelsalzen beobachtet habe. *Tr.*

Hugo Ditz. Über den qualitativen Nachweis geringer Mengen Nickel neben Kobalt [3]). — Nach Vf. erhält man aus $CoSO_4$ und K_2CrO_4 ein rotbraunes Kobaltochromat; in Ggw. von Seignettesalz unterbleibt jedoch diese Fällung, und die Lsg. bleibt auch beim Erwärmen klar. Mit $NiSO_4$ und K_2CrO_4 entsteht ebenfalls eine rotbraune Fällung von Nickelchromat. Setzt man vorerst Seignettesalz zu, so fällt nach dem Verdünnen und Erwärmen ein grünlich gelber Niederschlag aus. Eine Lsg., die nun Co und Ni in gleichen Teilen enthält, gibt mit Seignettesalz und K_2CrO_4 den vorerwähnten grünen Niederschlag. Ist wenig Ni vorhanden, so tritt keine Fällung auf. Um dies zu umgehen, gibt man daher K_2CrO_4 zu der Ni-Co-Lsg. in der Wärme und kocht nach Zusatz von Seignettesalz. In diesem Falle erhält man eine Fällung, die aus ungelöstem Nickelchromat besteht. Vf. gelang auf diese Weise noch der Nachweis von 0,0005 g Ni neben 0,08 g Co. Aus $CoSO_4$ und Seignettesalz bereitete Vf. noch das *Kobalttartrat*, $C_4H_4O_6<^{Co}_{Co}>C_4H_4O_6$. *Tr.*

Dimitry Balachowsky. Trennung von Kobalt und Nickel auf elektrolytischem Wege [4]). — Bei dieser Trennungsmethode verwendet Vf. die beiden Metalle in essigsaurer Lsg. Zu einer solchen Lsg. setzt man auf 0,3 g Metall 3 g $CNSNH_4$, 1 g Harnstoff und 1 bis 2 ccm NH_3 zur Neutralisation der überschüssigen Essigsäure zu und elektrolysiert die auf 100 ccm verd. Lsg. mit einem Strome von 1 Volt im Maximum und 0,8 Amp. pro $ND._{100}$ im Minimum $1^1/_2$ Stdn. bei 70 bis 80°. Das hierbei an der Kathode abgeschiedene S-haltige Ni wird in 4 bis 5 ccm HNO_3 gelöst, die Lsg. vom S abfiltriert, eingeengt auf 100 ccm und nach dem Neutralisieren mit NH_3 nach Zusatz von 4 bis 5 g Ammoniumoxalat (auf 0,4 g Metall) mit 0,8 bis 1 Amp. pro $ND._{100}$ bei 60 bis 70° $1^1/_2$ Stdn.

[1]) Patentbl. 22, 135. — [2]) Chem. News 84, 291. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 894—897. — [4]) Compt. rend. 132, 1492—1495.

elektrolysiert. Man kann auch nach der Methode des Vfs. in essigsaurer Lsg. nach dem Neutralisieren mit NH_3 und Zusatz von 1 g Bernsteinsäure und 1,5 g Harnstoff mit 3,5 Volt und 0,8 bis 1 Amp. pro $ND._{100}$ bei 70 bis 80° 2 bis 3 Stdn. für Co und 4 Stdn. für Ni elektrolysieren. Nach der Abscheidung des Ni dampft man die das Co enthaltende Lsg. mit 5 ccm HNO_3 auf 100 ccm ein, trennt den S durch Filtrieren, neutralisiert mit $CO_3(NH_4)_2$ und elektrolysiert nach einer der beiden vorgenannten Methoden. Das Verfahren mit $CNSNH_4$ läßt sich, wie Vf. später zeigen wird, auch zur Trennung von Fe und Mn benutzen. *Tr.*

Arthur Rosenheim und Ernst Huldschinsky. Eine Methode zur quantitativen Trennung von Nickel und Kobalt[1]). — Vff. erzielten eine Trennung der beiden Metalle dadurch, daß sie die nicht zu verd. Co- und Ni-Salzlsgg. mit reinstem Rhodanammonium versetzten und im J. W. Rotheschen Schüttelapp. mit einem Gemisch von 25 Vol. Ä. auf 1 Vol. $C_5H_{11}OH$ das Salzgemisch extrahierten. Die Ni-Co-Lsg. betrage nicht über 50 ccm und enthalte mindestens 12 g $CNSNH_4$. Ist neben viel Ni nur wenig Co vorhanden, so muß man zweimal ausschütteln. Die wäss. Lsg. nach dem Ausschütteln dampft man ein, zerstört das $CNSNH_4$ durch vorsichtiges Erhitzen, zieht den Rückstand mit verd. HNO_3 aus und bestimmt in dem Filtrat nach Zusatz von NH_3 das Ni elektrolytisch. Die alkoh. äth. Auszüge zers. man mit H_2SO_4 (10%ig), engt die $CoSO_4$-Lsg. ein, verdampft die überschüssige H_2SO_4, neutralisiert mit NH_3 und elektrolysiert nach Zusatz von Ammoniumoxalat. Vff. haben dieses Verfahren auch an einem Kobalt-Nickel-Erz aus Zemberg, sowie einer Reichsnickelmünze erprobt. *Tr.*

Arthur Rosenheim und Ernst Huldschinsky. Eine Methode zur quantitativen Trennung von Nickel und Zink[2]). — Zu *Ammoniumzinkrhodanid*, $(NH_4)_2Zn(SCN)_4 + 4\,H_2O$, gelangt man durch Zusatz von $CNSNH_4$ zu einer Lsg. von $ZnCO_3$ in 10%iger CNSH und Einengen der erhaltenen Fl. Es bildet weiße Nadeln, ll. in Aceton, A. und Ä., sowie einem Gemisch von $C_5H_{11}OH$ + Ä. (1:25). Vff. haben nun dieses Verhalten zur Trennung des Zn von Ni verwertet. Die eingedampften Ni-, Zn-Lsgg. nimmt man unter Zusatz von 12 g $CNSNH_4$ + 50 g W. auf und schüttelt mit $C_5H_{11}OH$ + Ä. im Rotheschen App. aus. Von der Zn-Lsg. wird das Extraktionsgemisch abdestilliert, dann nimmt man den Rückstand mit wenig HCl auf, fällt Zn mit Na_2CO_3 und bringt es als ZnO zur Wägung. Aus der wäss. Ni-Lsg. entfernt man nach dem Eindampfen durch Erhitzen das $CNSNH_4$, zieht Ni mit verd. HNO_3 aus und bestimmt schließlich Ni elektrolytisch. Vff. haben an Legierungen diese Methode erprobt. *Tr.*

U. Antony und G. Magri. Über die Ursachen, welche die braune Färbung des Schwefelammoniums in Gegenwart eines Nickelsalzes bedingen[3]). — Aus ihren Versuchen schließen Vff., daß die braune Färbung, welche das Schwefelammonium in Ggw. eines Ni-Salzes zeigt, hauptsächlich von der Bildung des *Sulfids* NiS_4 herrührt, das sich allmählich

---

[1]) Ber. 34, 2050—2057. — [2]) Daselbst, S. 3913—3916. — [3]) Gazz. chim. ital. 31, II, 265—274.

durch Sulfurierung des zunächst entstehenden NiS bildet. Die Isolierung des NiS_4 gelingt nicht leicht, weil es an der Luft sehr leicht oxydiert wird. Zu seiner Gewinnung entfernt man aus der Fl. erst H_2S und NH_3 durch Einleiten von Luft und zers. dann das Schwefelammonium, wobei ein schwarzes feines Pulver erhalten wird, das man durch CS_2 von S befreit. Von verd. HCl wird das Sulfid kaum, von konz. HCl ein wenig mehr, von HNO_3 unter Abspaltung von S angegriffen. In einer CO_2-atm. auf 300° erhitzt, verliert es S und gibt NiS. Mit W. in Ggw. von Luft lange erhitzt, liefert es $NiSO_4$ und H_2SO_4. Mit NH_3 gibt es eine himmelblaue Fl., in Schwefelammonium löst es sich mit brauner Farbe. Von den letztgenannten Lsgg. haben Vff. die elektrischen Widerstände bestimmt, um zu entscheiden, ob NiS_4 in kolloidalem Zustande oder in Lsg. vorlag. Die Versuche sprechen weder für das eine, noch für das andere, sondern für ein Zwischenstadium. *Tr.*

W. Pfanhauser. Über das elektrochemische Verhalten des Nickelammonsulfats [1]). — Vf. sucht die Wirkung, welche ein Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$ zu einer $NiSO_4$-Lsg. bei der Ni-Abscheidung ausübt, aufzuklären. Die Leitfähigkeitsbestimmungen des Nickelammoniumsulfats ergaben, daß in konz. Lsgg. das Doppelsalz nach dem Typus der komplexen Salze, d. h. zu Ionen $\overset{+}{N}H_4$, $\overset{+}{N}H_4$ und $\overline{\overline{Ni(SO_4)_2}}$ dissoziiert ist, in verd. Lsgg. zerfällt das Salz und dissoziiert stufenweise, je nach dem Grade der Konz. Bei Bestimmung der Überführungszahlen zeigte sich, daß in einer bei 18° gesättigten Lsg. des Doppelsalzes dasselbe nach dem Typus eines komplexen Salzes dissoziiert ist. Die Überführungszahlen sind für $\overset{+}{N}H_4$ 0,493, für $\overline{\overline{Ni(SO_4)_2}}$ 0,507. Vf. ermittelte ferner die Kathodenpotentialsprünge des Ni gegen den Elektrolyten, ferner die Anodenpotentialsprünge und die elektromotorischen Gegenkräfte in der Zersetzungszelle, wenn andere Metalle (Pb, Zn, Cu) als Kathoden verwendet werden. Eine Ni-Abscheidung bei Elektrolyse des Doppelsalzes ist bei kleinen Stromdichten sekundärer Natur und führt zu einem brauchbaren Ni, bei größeren Stromdichten ist sie primärer Natur und führt zu wenig brauchbarem Ni, das aus verd. Lsg. schwarz und pulverig ausfällt. An der Anode tritt Oxydation des Nickelo- zu Nickelisulfat ein, d. h. je ein Atom nimmt eine +-Ladung auf und verursacht Polarisation. Das Nickelisulfat ist aber unbeständig und spaltet sich in neutraler Lsg., indem an der Anode $Ni(OH)_3$ entsteht. Ist die Lsg. schwefelsauer, so ist die Oxydation geringer. *Tr.*

O. Ducru. Untersuchungen über die ammoniakalischen Arseniate des Kobalts und des Nickels. Verwendung zur Arsenbestimmung [2]). — Über den Inhalt dieser Arbeit ist schon an anderer Stelle [3]) berichtet worden. Es handelt sich hier um die ausführlichere Mitteilung. *Tr.*

A. Bernoulli und E. Grether. Über Nickelcyanürammoniak [4]). — Frisch gefälltes $Ni(CN)_2$ löst sich reichlich in kalter konz. NH_3-Fl. und aus der blauen Lsg. scheiden sich beim Stehen lange violettblaue, flache Nadeln ab, welche *Nickelcyanürammoniak*, $[Ni(CN)_2NH_3]_2 + H_2O$,

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 698—710. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 22, 160—238. — [3]) Compt. rend. 131, 675—678 und 702—704; vgl. JB. f. 1900, S. 426 u. 429. — [4]) Chemikerzeit. 25, 436—437.

darstellen und beim Erhitzen auf 250° in $Ni(CN)_2$ übergehen. W. und verd. Säuren greifen das Salz kaum an, Erwärmen mit H_2SO_4 führt zu $NiSO_4$. Das Salz ist l. in $CO_3(NH_4)_2$, konz. NH_3, Ammoniumoxalat, NH_4SH und CNK, durch NaOH wird es in der Wärme unter NH_3-Entw. zers. *Tr.*

Ed. Donath. Über einige Reaktionen des Kobalts[1]. — Setzt man zu 30%iger KOH einige Tropfen Co-Lsg., so entsteht sofort, rascher beim Erwärmen eine mehr oder minder intensive blaue Lsg., während ein Teil $Co(OH)_2$ ungelöst bleibt. Beim Stehen an der Luft wird eine solche Lsg. an der Oberfläche entfärbt, indem ein braunschwarzer Niederschlag (Zus. Co_3O_4—Co_2O_3) entsteht. Ähnlich wirkt H_2O_2. Co-haltiges Co_2O_3 des Handels, sowie Feilpulver von Co, das abgeröstet ist, geben mit konz. KOH gleichfalls eine stark blaue Lsg. Da auch Cu-Verbb. mit konz. KOH ähnliche blaue Lsgg. geben, so gibt Vf. zur Unterscheidung folgende Rkk. an: Seignettesalz entfärbt blaue Co-Lsgg., hingegen Cu-Lsgg. nicht. CNK entfärbt Cu-Lsgg., während Co-Lsgg. hierdurch gelblich, an der Luft sogar bräunlich werden. Gibt man Co-Lsg. zu mit Glycerin versetzter konz. KOH, so erhält man eine vollständige Lsg. ohne unl. $Co(OH)_2$, die an der Luft oder auf Zusatz von H_2O_2 rasch grün wird. Eine weinsaure alkalische Co-Lsg. zeigt eine rote, an der Luft sich nicht verändernde Färbung, die mit H_2O_2 vorübergehend grün wird. Vf. hält die obengenannte Rk. mit konz. KOH in gewissen Fällen zum Co-Nachweis für geeigneter als die Boraxperle. *Tr.*

F. P. Treadwell. Zur qualitativen Nachweisung des Kobalts nach Vogel[2]. — Vf. erinnert an die von Vogel 1879 empfohlene Methode[3], da dieselbe, trotz ihrer Schärfe, in den meisten analytischen Büchern nicht genügend berücksichtigt wird. Dieselbe beruht darauf, daß man bei der Co-Prüfung mit einer konz. $CNSNH_4$-Lsg. versetzt und dann mit Amylalkohol schüttelt, wobei in Ggw. von Co der A. sich blau färbt. Ist Fe zugegen, so zers. man das gleichfalls gebildete $Fe(CNS)_3$ mit Na_2CO_3. Vf. hat nun die Verb., welche bei Ggw. von Co die blaue Färbung bedingt, untersucht, indem er die amylalkoh. Lsg. verdunstete und die hierbei resultierenden blauen Nadeln aus Aceton umkristallisierte. Die stark doppeltbrechenden Nadeln entsprechen in ihrer Zus. einer *Verb.* $Co(CNS)_4(NH_4)_2$. Wird an feuchter Luft rasch in $Co(CNS)_2$ und $CNSNH_4$ zers. Analog erhält man aus $CoSO_4$, CNSK und Ausschütteln mit $C_5H_{11}OH$ das *Kaliumsalz*, $Co(CNS)_4K_2$, blaue Blättchen (aus Aceton mit Chlf. gefällt). *Tr.*

O. Richter. Mikrochemischer Nachweis des Kobalts als Ammoniumkobaltphosphat[4]. — Vf. fand, daß $(NH_4)CoPO_4 + 6H_2O$, wenn man es mit $NaH(NH_4)PO_4 + 4H_2O$ fällt, durch Ätzalkalien, Erhitzen oder Einw. von wasserentziehenden Mitteln blau wird. Glycerin oder 2%iges KOH eignen sich am besten zu diesem Zwecke. Die Rk. eignet sich zum mikrochemischen Nachweis. *Tr.*

---

[1] Zeitschr. anal. Chem. **40**, 137—141. — [2] Zeitschr. anorg. Chem. **26**, 108—110. — [3] Ber. **12**, 2314; vgl. JB. f. 1879, S. 1023. — [4] Tschermaks Mitt. **20**, 99—109; Ref. Chem. Centr. **72**, I, 1340.

Erwin Hüttner. Beiträge zur Kenntnis der Oxyde des Kobalts[1]. — Nach einer Literaturübersicht über die bekannten Kobaltoxyde, sowie Besprechung der bei der Analyse der dargestellten Kobaltoxyde angewandten analytischen Methoden befaßt sich der zweite, experimentelle Teil der Arbeit mit der Einw. der verschiedensten Oxydationsmittel auf $CoSO_4 + 7\,H_2O$. Die mit verschiedenen Mengen von Kaliumpersulfat erhaltenen Oxydationsprodd. enthielten auf 1 Co 1,45 bis 1,52 O und stellten Co_2O_3 in hydratischer Form ($Co_2O_3 . 2\,H_2O$, $2\,Co_2O_3 . 3\,H_2O$, $3\,Co_2O_3 . 5\,H_2O$) dar. Analoge, d. h. H_2O-haltige Oxyde wurden mit Ammoniumpersulfat in saurer und NH_3-haltiger Lsg. gewonnen. Oxydation mit Cl gibt gleichfalls H_2O-haltiges Co_2O_3, während das mit ClONa resultierende Oxydationsprod. der Zus. $Co_{12}O_{19}$ entspricht. Jod liefert in alkalischer Lsg. Oxyde, deren O-Gehalt zunimmt in dem Maße, wie die Jodmenge gesteigert wird. Die höchste Oxydationsstufe, *Kobaltsuperoxyd*, CoO_2, wird erhalten bei Anwendung von 20 *g* J auf 1 *g* Co. Wenn man mit Jod oxydiert, so muß man dieses erst zugeben und dann erst NaOH zufügen; verfährt man umgekehrt, so erhält man Co_2O_3. Oxydation durch elektrolytisch entwickeltes Cl oder Hypochlorit führt nur zu Co_2O_3. Der bei der Elektrolyse von neutralen oder sauren Co-Lsgg. an der Anode häufig auftretende schwarze Niederschlag ist kein Superoxyd, sondern entspricht in seiner Zus. annähernd dem Oxyd Co_2O_3. *Tr.*

Hugo Ditz. Über einige Reaktionen des Kobalts und Eisens und den Einfluß der Alkohole und anderer organischer Stoffe auf die elektrolytische Dissoziation der Salze in wässeriger Lösung[2]. — Versetzt man eine $CoCl_2$-Lsg. mit $^1/_2$ Vol. Glycerin und schichtet dann wenige Tropfen NH_3 auf die Mischung, so färbt sich die NH_3-Schicht citronengelb. Bei geringem Co-Gehalt tritt Gelbfärbung erst nach einiger Zeit ein; Ni hat auf die Rk. keinen Einfluß. Eine sehr verd., fast farblose $FeCl_3$-Lsg. gibt beim Schütteln mit einigen Tropfen Glycerin intensive Gelbfärbung infolge Zurückdrängung der elektrolytischen Dissoziation. Ähnlich wie Glycerin wirken gewisse Alkohole und verschiedene Kohlehydrate. Die von Grassini beschriebene Blaufärbung, welche beim Überschichten einer mit CNSK versetzten verd. Co-Lsg. mit A. sich bildet, ist nach Vf. bereits 1877 zur colorimetrischen Bestimmung des A. von T. Morell empfohlen worden. Vf. erklärt diese Rk. auch durch Zurückdrängung der Dissoziation des Kobaltrhodanürs. Gibt man zu einer verd. $CoSO_4$-Lsg. CNSK und A., so erfolgt keine Blaufärbung; dieselbe tritt erst ein, wenn man nach Zusatz von etwas Ä. schüttelt. Ni-Salze beeinflussen diese Rk. nicht. Bzl. oder P. Ä. verhalten sich in Ggw. von A. dem Ä. nicht analog, CH_3OH kann an Stelle von C_2H_5OH treten, nicht aber Glycerin. Stärker als bei A. allein und gleich intensiv wie bei A. + Ä. ist die Blaufärbung, wenn man Aceton verwendet. Schüttelt man die blaue Lsg. von $Co(OH)_2$ in konz. KOH mit A. und Ä., so erfolgt Entfärbung der Lsg. unter Abscheidung eines braunen Niederschlags. Die Entfärbung rührt von dem H_2O_2-Gehalt des Ä. her, tritt aber mit bloßem H_2O_2 langsamer ein. Reiner Ä. gibt diese Rk. nicht, sie rührt von Superoxydverbb. des Ä. her, man kann diese Rk. daher zur Prüfung

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 27, 81—124. — [2]) Chemikerzeit. 25, 109—112.

auf solche benutzen. $CoCl_2$, $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$ geben auf Zusatz von konz. HCl Blaufärbung, es muß $CoSO_4$ und $Co(NO_3)_2$ in $CoCl_2$ übergehen und die überschüssige HCl eine Zurückdrängung der Dissoziation bewirken, da $CoSO_4$ bzw. $Co(NO_3)_2$ mit H_2SO_4 bzw. HNO_3 im Überschuß keine Blaufärbung zeigen. $CoCl_2$ ist in 96%igem A. mit blauer Farbe l., Zusatz von W. bewirkt Umschlag nach Rot, weiterer Alkoholzusatz aber keine Blaufärbung, sondern diese erfolgt erst bei weiterer Zugabe von Ä. oder viel absolutem A. Bei Zusatz von NaCl zu einer $CoCl_2$-Lsg. tritt die blaue Farbe des undissoziierten Chlorids erst in der Wärme ein und verschwindet beim Erkalten wieder. Um in Ggw. von Ferriionen auf Co zu prüfen, versetzt Vf. die Fl. mit CNSK im Überschuß und mit so viel einer sehr verd. Lsg. von $CO_3(NH_4)_2$, bis die rote Farbe von $Fe(CNS)_3$ eben verschwindet. Gibt man jetzt A. + Ä. und eventuell noch etwas CNSK hinzu, so tritt in Ggw. von Co die blaue Farbe des undissoziierten Kobaltrhodanürs ein. *Tr.*

A. Meusser. Über Kobalt- und Nickeljodat. Studien über die Löslichkeit der Salze [1]). — Da über die Hydratzustände dieser Salze die Angaben in der Literatur verschieden sind, so hat Vf. diese Angaben revidiert und die verschiedenen Salzmodifikationen durch ihre Löslichkeit zu kennzeichnen versucht. Zum *Kobaltjodattetrahydrat*, $Co(JO_3)_2 + 4H_2O$, gelangt man, wenn man eine Lsg. von frisch gefälltem $CoCO_3$ in JO_3H-Lsg. kristallisieren läßt oder bei Einw. von JO_3Na auf $Co(NO_3)_2$, oder wenn man 5%ige Lsgg. von JO_3H und $Co(NO_3)_2$ im äquivalenten Verhältnis bei 0 bis 20° mischt. Das Tetrahydrat bildet aus sechsseitigen Tafeln bestehende Krusten. *Dihydrat*, $Co(JO_3)_2 + 2H_2O$, wird am besten gewonnen, wenn man $Co(NO_3)_2$ und JO_3H bzw. ein Alkalisalz der JO_3H im Verhältnis ihrer Äquivalentgewichte in der zehnfachen Menge W. löst und bei 30° kristallisieren läßt. Zum blauvioletten *wasserfreien Salz*, $Co(JO_3)_2$, kommt man, wenn man $Co(NO_3)_2$ und jodsaures Alkali 2 bis 3 Stdn. im Rohre auf 120° erhitzt. Von diesen drei Salzen ist die Löslichkeit in W. bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, und die erhaltenen Resultate sind durch Löslichkeitskurven veranschaulicht worden. *Nickeljodattetrahydrat*, $Ni(JO_3)_2 + 4H_2O$, aus verd. Lsgg. von $Ni(NO_3)_2$ und JO_3Na bei 0 bis 10° kristallisierend. Ein *α-Dihydrat*, $Ni(JO_3)_2 + 2H_2O$, kristallisiert bei 25 bis 30° aus einer Lsg. von $Ni(NO_3)_2$ in HJO_3-Lsg., grüne, blumenkohlartige Kristalle. *β-Dihydrat*, $Ni(JO_3)_2 + 2H_2O$, aus Lsgg. bei 50 bis 70° kristallisierend, sich von der α-Form durch die Löslichkeit unterscheidend. *Wasserfreies Nickeljodat*, $Ni(JO_3)_2$, entsteht beim Erhitzen von $Ni(NO_3)_2$ und HJO_3 in 10 Tln. 40%iger HNO_3, kleine, im durchfallenden Lichte farblose Nadeln. Von den vier vorgenannten Ni-Salzen wurde gleichfalls die Löslichkeit in W. ermittelt und durch Kurven veranschaulicht. Den Schluß bildet ein Vergleich der beiden Salzreihen. *Tr.*

W. Herz. Über das Kobaltsulfid [2]). — Die Versuche des Vfs., bei denen er die Löslichkeit von CoS in HCl (1 Tl. HCl [1,12] + 5 Tle. W.) unter den verschiedensten Bedingungen prüfte, lehrten, daß Co-Ionen durch H_2S deshalb nicht aus neutralen Lsgg. gefällt werden, weil das

---

[1]) Ber. 34, 2432—2442. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 27, 390—392.

zunächst entstehende Sulfid selbst in ganz verd. HCl ll. ist. Bleibt das Sulfid an der Luft stehen, so geht eine Umwandlung (Polymerisation?) vor sich, da der Lösungsvorgang sich nicht mehr beobachten läßt. Ganz unl. ist auch dieser Niederschlag nicht, da er durch Oxydation entstandenes $CoSO_4$ enthält. *Tr.*

Paul Lebeau. Über ein neues Kobaltsilicid [1]). — Zur Darst. des *Kobaltsilicids*, CoSi, erhitzte Vf. im elektrischen Ofen im Kohletiegel 400 g Kupfersilicid von 10 Proz. Cu-Gehalt mit 40 g Co 4 bis 5 Min. mit einem Strome von 50 Volt und 950 Amp. Der hierbei entstehende Regulus wird abwechselnd mit HNO_3 und NaOH behandelt. Das Silicid bildet glänzende, prismatische Kristalle, $D.^{20}$ 6,30, ist hart, ritzt Glas; im H-Strome erhitzt, schm. es gegen 444°. F gibt mit dem schwach erwärmten Silicid unter Aufglühen die Fluoride von Fe und Si, Chlor greift es nur bei dunkler Rotglut an. Im O-Strome wird es erst bei 1200° verändert. HCl und HF geben bei Rotglut Kobaltchlorid bzw. -fluorid, Si und H. Verd. oder konz. HNO_3, sowie konz. H_2SO_4 greifen das Silicid nicht an, Königswasser löst es langsam, konz. HCl löst es rasch. Bei 1200° oxydiert Wasserdampf sehr unvollkommen, H_2S gibt die Sulfide von Co und Si, bei Einw. von NH_3 bei hoher Temperatur wird N gebunden. Verd. Laugen sind auf das Silicid ohne Wirkung, konz. Laugen greifen es an, desgleichen Schmelzen mit Ätzalkalien. *Tr.*

Ugo Alvisi. Untersuchung über Perchlorate. Perchlorate des Luteokobaltiamins und Bemerkungen über Metallammoniumverbindungen [2]). — In der Einleitung teilt Vf. die analytischen Methoden zur Bestimmung von Co, Cl, ClO_4 und NH_3 mit. *Diperchloratchlorid des Luteokobaltiammoniums*, $Co(NH_3)_6Cl.(ClO_4)_2$, entsteht, wenn man eine kalt gesättigte Ammoniumperchloratlsg. zu einer Luteokobaltiaminchloridlsg. gibt. Rhombische, goldgelbe Kristalle, die bei 180 bis 188° verpuffen und die typische Zers. der Perchlorate zeigen. *Perchlorat des Luteokobaltiammoniums*, $Co(NH_3)_6(ClO_4)_3$, erhielt Vf., als er zu einer Lsg. von Kobaltperchlorat in W. Ammoniumperchlorat, NH_3 und $KMnO_4$ bis zur intensiv gelben Färbung zufügte, oder durch Erhitzen einer Kobaltperchloratlsg. mit PbO_2, NH_3 und Ammoniumperchlorat, bis die filtrierte Fl. intensiv orange gefärbt war. Das Salz bildet schöne orangegelbe Kristalle des regulären Systems. Mit HCl entstehen aus diesem Salze die oben genannten rhombischen Kristalle, beim Erhitzen explodiert das Salz. Andere Perchlorate zu erhalten, gelang Vf. nicht. Die Angabe des von Klobb [3]) beschriebenen Salzes $Co(NH_3)_6(MnO_4)_3$ im Handbuch der anorganischen Chemie von Dammer (1893, S. 465), in dem sich die Formel $Co(NH_3)_6Cl_2MnO_4$ findet, wird vom Vf. berichtigt. Vf. glaubt, daß dem Salze von Klobb die Zus. $Co(NH_3)_6Cl(MnO_4)_2$ zukommen dürfte. Den Schluß der Arbeit bilden theoretische Betrachtungen über Metallammoniumverbb., in denen Vf. den N in zwei verschiedenen Formen vom Ammonium- und vom Ammoniaktypus annimmt. *Tr.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 25, 538—540; Compt. rend. 132, 556—558. — [2]) Gazz. chim. ital. 31, II, 289—301. — [3]) Compt. rend. 103, 384; vgl. JB. f. 1886, S. 417.

Federico Millosevich. Kristallographische Studie über die von Dr. Ugo Alvisi dargestellten Luteokobaltiaminperchlorate [1]. — Das *Diperchloratchlorid des Luteokobaltiammoniums*, $Co(NH_3)_6Cl.(ClO_4)_2$, bildet gelbe, rhomboëdrische Kristalle mit negativer Doppelbrechung. *Perchlorat des Luteokobaltiammoniums*, $Co(NH_3)_6(ClO_4)_3$, orangegelbe, monometrische Kristalle. *Tr.*

K. A. Hofmann und A. Jenny. Neue Isomeriefälle bei den Kobalttetramminen [2]. — Als Ausgangsmaterial der beschriebenen Sulfitokobaltammine wählten Vff. entweder Carbonatotetramminchlorid oder eine durch Luft oxydierte ammoniakalische Kobaltacetatlsg. und ließen SO_2 in beiden Fällen einwirken. Neben einem braunen (Sulfit-)Niederschlag erhält man ein rotbraunes (Sulfit-)Filtrat. Gibt man zu letzterem NH_3 in geringem Überschuß, so erhält man dunkelbraune Prismen des *Salzes* $[CoAm_4(SO_3)_2]NH_4 + 3H_2O$. Aus dem Filtrate dieser Verb. scheiden sich allmählich noch rötlichgelbe Prismen des *Salzes* $[CoAm_4(SO_3)_2]NH_4 + 4H_2O$ aus. Beide Salze entstehen auch bei Einw. einer NH_3-haltigen $(NH_4)_2SO_3$-Lsg. auf Carbonatotetramminchlorid, doch kann man auch die erstere Verb. auf diesem Wege ganz allein herstellen. Das erste Salz bildet doppeltbrechende Prismen, verliert im Vakuum das Kristallwasser, löst sich in konz. H_2SO_4 mit rotvioletter Farbe; rauchende HCl färbt es gelb. Daß in dem Salze ein Tetramminkomplex vorliegt, beweist die Überführung mit konz. H_2SO_4 + rauchender HCl in Praseochlorid. Die Sulfitgruppen stehen in 1,2-Stellung. Das zweite obengenannte, im trockenen Zustande dem ersten isomere Salz verliert im Vakuum einen Teil, bei 80° alles Kristallwasser. Die Sulfitgruppen stehen in 1,6. Die den beiden NH_4-Salzen analogen *Natriumsalze*, $CoAm_4(SO_3)_2Na + 2H_2O$ bzw. $CoAm_4(SO_3)_2Na + 4H_2O$, entstehen nebeneinander und werden durch Schlämmen mit Sprit mechanisch getrennt. Das *disulfitotetrammin-kobaltisaure Natrium* (mit $2H_2O$) bildet gelbbraune bis schwarzbraune, doppeltbrechende, rechteckige Platten. Bis auf das H_2O identisch hiermit ist das aus verd. wäss. Lsg. durch Sprit ausfallende Salz mit $3H_2O$, das langgestreckte, rotbraune, doppeltbrechende Nadeln bildet. Das neben dem Salze mit $2H_2O$ entstehende Salz mit $4H_2O$ bildet goldgelbe Nadeln, die sich in konz. H_2SO_4 mit gelbroter Farbe lösen, Färbung wird violett. Konz. HCl gibt eine gelbrote, dann bräunlich und schließlich grün werdende Lsg. Das wasserfreie Salz ist isomer mit dem Trockenrückstande des Salzes mit 2 bzw. $3H_2O$. Die beiden Disulfitotetramminkobaltsalze, $CoAm_4(SO_3)_2NH_4 + 3H_2O$ und $CoAm_4(SO_3)_2Na + 2H_2O$, gehören zur 1,2-Diacidotetramminreihe und die Salze $CoAm_4(SO_3)_2NH_4 + 4H_2O$ und $CoAm_4(SO_3)_2Na + 4H_2O$ zur 1,6-Reihe. Kocht man den oben erwähnten Sulfitniederschlag mit 7%igem NH_3, so scheiden sich aus der braunen Fl. bräunlichgelbe kleine Kristalle des Salzes $Co_2Am_8(SO_3)_3 + 6H_2O$ aus. Dieses ist eine Doppelverb. von Pentamminsulfit mit einem wenig beständigen Triamminsulfit. Als Nebenprodd. bei Darst. der einfachen Tetramminsalze treten auf $Co_3Am_8(SO_3)_6Na_3 + 6H_2O$ und $Co_3Am_6(SO_3)_6Na_2 + 6H_2O$, die gelbe bzw. gelbbraune Kristalle darstellen. Auch rosafarbene, feine, doppeltbrechende Kriställchen von kobaltoschwefligsaurem Ammonium, $Co(SO_3)_2(NH_4)_2 + H_2O$, entstehen

[1] Gazz. chim. ital. **31**, II, 285. — [2] Ber. **34**, 3855—3873.

bei Einw. von SO_2 oder $NaHSO_3$ auf ammoniakalische, oxydierte Kobaltacetatlsgg. Bei Einw. von SO_2 auf Kobaltiammine in saurer Lsg. erhält man ein violettrotes saures Sulfit, $CoAm_4(CO_3)SO_3H$, und weiterhin ein Gemisch ammoniakarmer Kobaltokobaltisulfite, wenn man von Carbonatotetramminchlorid ausgeht. Von Sulfitokobaltamminen wurden dargestellt $CoAm_3(H_2O)(SO_3)_2Na + 2H_2O$, sowie $Co_2Am_6(SO_3)_3 + 3H_2O$ und $CoAm_3(SO_3)_2H + 2H_2O$, die bei Einw. von SO_2 auf eine oxydierte ammoniakalische Kobaltacetatlsg. entstehen. Die zweite Verb. bildet dunkelbraune, flache Prismen, die Verb. 3 hingegen dunkelbraune, doppeltbrechende, sechseckige Tafeln. Die Verb. 1 erhält man, wenn man zu dem sauren Filtrate der SO_2-Fällung statt NH_3 eine ammoniakalische Natriumsulfitlsg. gibt; dieselbe stellt ein *disulfitoaquotriamminkobaltsaures Natrium* dar. Von den Salzen 1, 2 und 3 kann man leicht zum Dichrochlorid gelangen. Bei Darst. von Tetramminen erhält man aus der Mutterlauge auf Alkoholzusatz bronzeglänzende Blättchen vom Pentammin. *Tr.*

T. Klobb. Beitrag zum Studium der Luteokobaltsalze[1]). — Man löst zur Darst. des Chlorürs 30 g $CoCl_2 . 6H_2O$ und 60 g NH_4Cl in 150 g W., gießt die lauwarme Mischung in 250 ccm auf 0° abgekühltes NH_3, kühlt hierauf mit Eiswasser und leitet einen langsamen Luftstrom durch die Fl., solange die braunschwarze Färbung noch zunimmt. Alsdann fügt man 60 g PbO_2 hinzu und erwärmt in siedendem Wasserbade unter häufigem Schütteln. Das nach dem Sammeln schließlich aus W. von 70° wiederholt umkristallisierte Salz ist *Luteokobaltchlorür*, $(Co . 6NH_3)Cl_3$. Bezüglich der Bildung dieses Salzes nimmt Vf. an, daß erst $CoCl_2 . 6NH_3$ entsteht, dieses geht durch den Luftstrom in Oxyaminokobaltchlorür über, das, mit PbO_2 und NH_4Cl erhitzt, Luteokobaltchlorür und O gibt, $Co_2 . 10NH_3(OH)(O.OH)Cl_4 + 2NH_4Cl = 2(Co . 6NH_3Cl_3) + O + 2H_2O$. Ein anderer Teil des in der ursprünglichen Fl. enthaltenen Salzes wird durch PbO_2 direkt oxydiert. *Nitrat*, $(Co . 6NH_3) . 3NO_3$, schöne Blätter. *Neutrales Sulfat*, $(Co . 6NH_3)_2 . 3SO_4 + 5H_2O$, klinorhombische Prismen. *Saures Sulfat*, $4[(Co . 6NH_3)_2 . 3SO_4] + 5H_2SO_4 + 10H_2O$, entsteht, wenn man H_2SO_4 zu der Lsg. des neutralen Sulfats gibt. Sehr kleine Kristalle. *Chlorürsulfat*, $(Co . 6NH_3)SO_4 . Cl + 3H_2O$; man verfährt wie bei der Darst. des Chlorürs und gibt Na_2SO_4 dazu, rhombische Prismen. *Ammoniumsulfatdoppelsalz*, $(Co . 6NH_3)_2 . 3SO_4 + SO_4(NH_4)_2 + 8H_2O$, schöne, rhombische Kristalle. *Salz*, $(Co . 6NH_3)_4 . 3SO_4 . 2SO_4 . Cl_2 + 3SO_4(NH_4)_2 + 6H_2O$, aus dem Chlorürsulfat und Ammoniumsulfat, glänzende Oktaëder. *Chlorürchromat*, $(Co . 6NH_3)CrO_4 . Cl + 3H_2O$, sehr glänzende Nadeln. *Neutrales Seleniat*, $(Co . 6NH_3)_2 . 3SeO_4 + 5H_2O$, klinorhombische Kristalle. *Saures Seleniat*, $(Co . 6NH_3)_2 . 3SeO_4 + SeO_4H_2 + 5H_2O$, glänzende, trikline Kristalle. *Chlorürseleniat*, $(Co . 6NH_3)SeO_4 . Cl + 3H_2O$, rhombische Prismen. *Ammoniumseleniatdoppelsalze*, $(Co . 6NH_3)_2 . 3SeO_4 + SeO_4(NH_4)_2 + 8H_2O$, orthorhombische Kristalle; $(Co . 6NH_3)_2 . 3SeO_4 + SeO_4(NH_4)_2 + 4H_2O$, klinorhombische Prismen. *Acetat*, $(Co . 6NH_3)(C_2H_3O_2)_3 + 3H_2O$, hexagonale Platten oder klinorhombische Prismen. Auch ein Succinat und Benzoat wurden dargestellt. *Tr.*

[1]) Bull. soc. chim. [3] **25**, 1022—1031.

Alf. Werner. Über stereoisomere Kobaltverbindungen [1]. — In Analogie zu den Dinitritotetramminsalzen, $[(NH_3)_4Co(NO_2)_2]X$, lassen sich auch zwei Reihen von isomeren Dinitritodiäthylendiaminkobaltsalzen, $[(en)_2Co(NO_2)_2]X$ darstellen, $[en = C_2H_4(NH_2)_2]$, die in ihren isomeren Verbb. denjenigen mit NH_3 an die Seite zu stellen sind. Diese neuen Verbb. erhält man 1. durch Einw. von Äthylendiamin auf Kaliumkobalthexanitrit, 2. durch Einw. von Nitriten auf Dichlorodiäthylendiaminsalze, 3. durch Einw. von $C_2H_4(NH_2)_2$ auf tetranitrodiamminkobaltsaure Salze, 4. durch Einw. von Natrium- oder Silbernitrit auf die isomeren Chloronitritodiäthylendiaminsalze. Man erhält dann 1,2- und 1,6-Dinitritosalze. Letztere entstehen 5. auch, wenn man eine mit NO_2Na versetzte äthylendiaminhaltige $CoCl_2$-Lsg. durch einen Luftstrom oxydiert. Ferner erhält man beide Verbindungsreihen bei Einw. von NO_2Na auf Chlorodiäthylendiaminamminkobaltchlorid. Die 1, 2 - Dinitritosalze sind in der Regel schwerer l. als die 1, 6-Salze; letztere sind heller gefärbt und kristallisieren zuweilen mit H_2O. Diese Salze zeigen keine Nitritrk., nur die Säurereste außerhalb der Klammer (X) verhalten sich als Ionen. Beim Erhitzen mit HCl geben die 1,2-Dinitritosalze Dichlorodiäthylendiaminkobaltsalz, während die 1, 6 - Verbb. in Salze der Form $[Co(Cl)(NO_2)(en_2)]X$ übergehen. Mit HNO_3 geben 1,6- und 1,2-Dinitritosalze Nitratonitritoverbb., es ist also ein prinzipieller Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der Nitritgruppen nicht nachweisbar, was endgültig gegen die von Jörgensen aufgestellten Konstitutionsformeln spricht, und es sind deshalb die Isomerien durch räumlich verschiedene Anordnung zu erklären. Für die Beurteilung der Isomeriefrage sind die Beziehungen der beiden Dichloro- und Chloronitritoreihen zu den Dinitritoreihen von Bedeutung: 1. Aus 1,2-Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid entsteht mit $AgNO_3$ fast quantitativ 1,2-Dinitritodiäthylendiaminkobaltnitrit; 2. aus 1,6-Dichlorosalz bei gleicher Behandlung 60 Proz. an 1,6-Dinitrosalz; 3. aus 1,2-Chloronitritosalz bildet sich mit $NaNO_2$ oder $AgNO_2$ nur 1,2-Dinitroverb.; 4. aus dem 1,6-Chloronitritosalz bei gleicher Behandlung nur 1,6-Dinitritosalz; 5. kann man aus 1,2- und 1,6-Dinitrosalzen ein NO_2 durch Cl ersetzen und gelangt hierbei zur gleichen Chlornitritoreihe. Aus neutralem 1,6-Dichlorochlorid entsteht beim Eindampfen der wäss. Lsg. das 1,2-Dichlorochlorid, dies erklärt Übergänge der beiden Verbindungsgruppen (1,2 und 1,6). Solche Umlagerungen erscheinen bei Annahme räumlicher Isomerie leicht verständlich. Die Isomerie der Dinitritosalze ist von der Ggw. der (en) Moll. unabhängig und hat dieselbe Ursache wie diejenige der Dichlorodiäthylendiaminsalze. *Tr.*

Alf. Werner und Ed. Humphrey. Über stereoisomere Dinitritodiäthylendiaminkobaltsalze, $[en_2.Co(NO_2)_2]X$ [2]. — Die Hauptmenge des Ausgangsmaterials wurde durch Einw. von Äthylendiamin (en) auf Kaliumhexanitritokobaltat, $Co(NO_2)_6K_3$, bereitet. Die hierbei entstehenden zwei isomeren Nitrite (1,2 und 1,6) führt man zur besseren Trennung in die entsprechenden Nitrate über und trennt diese durch fraktionierte Kristallisation. *1,2-Dinitritodiäthylendiaminkobaltsalze*, $[en_2Co(NO_2)_2]X$. *Nitrit*,

[1]) Ber. 34, 1705—1719. — [2]) Daselbst, S. 1719—1732.

$CoC_4H_{16}N_7O_6$, ist dimorph, dunkelbraun, fast schwarz, rhombische Prismen bzw. wirkliche Rhomben, lassen sich ineinander umwandeln. *Nitrat*, $CoC_4H_{16}N_7O_7$, entsteht aus dem Nitrit mit HNO_3, lange, glänzende, hellbraune, vierseitige, schräg abgeschnittene Prismen mit starkem Dichroismus. Das Verhalten des Flavonitrats gegen K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, oxalsaures NH_4, $Na_2S_2O_3$, CNSK, J + JK, H_2SiF_6 und Natriumquecksilberchlorid wurde untersucht. *Chlorid*, $CoC_4H_{16}N_6O_4Cl$, breite, braune Tafeln. *Bromid*, $CoC_4H_{16}N_6O_4Br$, dunkelbraune Tafeln. *Jodid*, $CoC_4H_{16}N_6O_4J$, rotbraune Prismen. *Sulfat*, $Co_2C_8H_{32}N_{12}O_{12}S$, seideglänzende, hellgelbe Nadeln. *Chloroplatinat*, $Co_2C_8H_{32}N_{12}O_8PtCl_6$, sehr feine Nadeln. *Chloroplatinit*, $Co_2C_8H_{32}N_{12}O_8PtCl_4$, dünne, glänzende, orangefarbige Blättchen. *Chloraurat*, $CoC_4H_8N_6O_4AuCl_4$, goldbraune Nadeln. *1,6-Dinitritodiäthylendiaminkobaltisalze*. *Nitrit*, $CoC_4H_{16}N_7O_6$, braungelbe, rhombische Kristalle bzw. Pyramiden mit Stufen. *Nitrat*, $CoC_4H_{16}N_7O_7$, gelbe, sechsseitige Tafeln. Auch mit diesem Salze wurden ähnliche Fällungen, wie oben angegeben, ausgeführt. *Chlorid*, $CoC_4H_{16}N_6O_4Cl + 2H_2O$, über das Jodid bereitet, große, hellgelbe, vierseitige, kurze Prismen. *Bromid*, $CoC_4H_{16}N_6O_4Br + 2H_2O$, hellbraune Kristalle. *Jodid*, $CoC_4H_{16}N_6O_4J$, dreieckige Lamellen. *Sulfat*, $Co_2C_8H_{32}N_{12}O_{12}S$, enthält infolge Umwandlung vorwiegend 1,2-Salz neben wenig 1,6-Salz. *Chloroplatinat*, $Co_2C_8H_{32}N_{12}O_8PtCl_6$, wollige, hellgelbe Nadeln. *Chloroplatinit*, $Co_2C_8H_{32}N_{12}O_8PtCl_4$, schöne, braune Tafeln. In beiden Reihen wurde die elektrische Leitfähigkeit von Nitriten, Nitraten und Chloriden bestimmt. *Tr.*

Alf. Werner. Über 1,6-Chloronitritodiäthylendiaminkobaltsalze, $[en_2Co(Cl)(NO_2)]X$[1]. — Als Ausgangsmaterial diente vollkommen säurefreies 1,6-Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid, das mit NOONa umgesetzt wurde. *1,6-Chloronitritonitrat*, $CoC_4H_{16}N_6O_5Cl$, durch längeres Erhitzen der wäss. Lsg. geht das 1,2-Chloronitritonitrat in das isomere 1,6-Nitrat über. Man kann es auch aus dem 1,6-Dinitritonitrat durch Erhitzen mit konz. HCl erhalten. Granatrote, wetzsteinähnliche, vierflächige Kristalle. Das *saure Nitrat*, $CoC_4H_{17}N_7ClO_8$, wird durch W. zerlegt. *Jodid*, $CoC_4H_{16}N_5O_2JCl$, bräunlichorange gefärbte Kristalle. *Perjodid*, dunkelviolett. *Chlorid*, $CoC_4H_{16}N_5O_2Cl_2 + H_2O$, irisierende, dunkelrote Blättchen. *Rhodanid*, $CoC_5H_{16}N_2SO_2Cl$, Kristallnadeln, schwer l. in W.; die wäss. Lsg. gibt beim Eindampfen Nitritorhodanatodiäthylendiaminkobaltchlorid. Bromid, Sulfat und Cyanid gaben vorläufig noch von der Theorie abweichende Werte. *Tr.*

Alf. Werner und L. Gerb. Über 1,2-Chloronitritodiäthylendiaminkobaltiverbindungen[2]. — Einw. von NOONa auf 1,6-Dichlorodiäthylendiaminkobaltichlorid führt zu einem Gemisch von Chlorid und Nitrit des 1,2-Chloronitritodiäthylendiaminkobalts, das man mit konz. HCl auf Chlorid verarbeitet. *1,2-Chloronitritodiäthylendiaminkobaltichlorid*, $[en_2Co(Cl)NO_2]Cl$, hellrote, glänzende, scharfkantige Nadeln bzw. blaßrote, wollige Nadeln. Erleidet beim Erwärmen in wäss. Lsg. eine Umwandlung; konz. HCl führt es in 1,6-Dichlorodiäthylendiaminkobaltichlorid über. *Nitrat*, $CoC_4H_{16}N_6O_5Cl$, blaßrote, schimmernde Blättchen, wird

---

[1]) Ber. **34**, 1733—1738. — [2]) Daselbst, S. 1739—1745.

beim Eindampfen der wäss. Lsg. in die isomere Verb. verwandelt. *Bisulfat*, $CoC_4H_{17}N_5SO_6$, ziegelrotes Pulver. *Nitrit*, $CoC_4H_{16}N_6O_4Cl$, roter, feinkristallinischer Niederschlag. *Jodid*, $CoC_4H_{16}N_5O_2ClJ$, roter, feinkristallinischer Niederschlag. *Bromid*, $CoC_4H_{16}N_5O_2ClBr$, kristallinisches Pulver. *Rhodanid*, $CoC_5H_{16}N_6O_2SCl$, ziegelrote Prismen.. Einw. von $AgNO_3$ auf 1,2-Chloronitritodiäthylendiaminkobaltchlorid führt zu einem *Nitritonitratonitrat*, $CoC_4H_{16}N_7O_8 = [en_2Co(NO_2)(NO_3)]NO_3$, hellgelber, kristallinischer Niederschlag. Aus der 1,2-Chloronitritoverb. entsteht mit NOONa bzw. NOOAg 1,6-Dinitritonitrat. *Tr.*

Mangan.

C. Rimatori. Analytische Daten über einige Manganverbindungen Sardiniens [1]). — Es werden die Analysen von mehreren Mn-Erzen, die neben MnO_2 das Mn in Form von MnO enthalten, angeführt. *Tr.*

Orville A. Derby. Über Manganerzlager des Queluz-Distrikts, Minas Geraes, Brasilien [2]). — Es handelt sich in dieser Arbeit um eine sehr ausführliche Beschreibung der Gesteine, in denen wertvolle Manganerze (65,06 Proz. Mn) gefunden werden. *Tr.*

Hugh Marshall. Nachweis und Bestimmung von kleinen Mengen von Mangan [3]). — Kleine Mengen von Mn lassen sich als Permanganat an der Rotfärbung der Fl. nachweisen, wenn man die zu prüfende Fl. mit Ammoniumpersulfat in Ggw. von H_2SO_4 oder HNO_3 und Zufügen eines Tropfens einer verd. $AgNO_3$-Lsg. erwärmt. Wahrscheinlich erklärt sich diese Rk. durch die Bildung und den Zerfall von Ag_2O_2, da ohne Ag das Ammoniumpersulfat Mn in MnO_2 verwandelt. $^1/_{1000}$ mg Mn ließ sich so noch in 0,5 ccm Fl. erkennen. Bei Ausführung dieser Rk. darf man nur sehr wenig Silbersalz und nicht zu viel freie Säure anwenden. Auch ist es besser, nicht zu kochen, sondern die Reaktionsfl. lieber bei mäßiger Temperatur stehen zu lassen. Die Methode läßt sich auch als kolorimetrische verwerten. Seine frühere Angabe, daß Cr-Salze durch $(NH_4)_2S_2O_8$ nur in Ggw. von Ag-Salzen zu Chromsäure oxydiert werden, berichtigt Vf. Die Oxydation erfolgt auch ohne Ag-Salz. *Tr.*

Harry E. Walters. Ammoniumpersulfat als Ersatz für Bleisuperoxyd bei der kolorimetrischen Manganbestimmung [4]). — Vf. hat den Vorschlag von Marshall [5]), das Ammoniumpersulfat zu einer kolorimetrischen Mn-Bestimmung zu verwenden, praktisch geprüft und gefunden, daß Persulfat in Ggw. einer *gewissen* Menge $AgNO_3$ die vollständige Oxydation bedingt. Vf. löst 0,2 g der zu untersuchenden Stahlprobe und einer Stahlprobe von bekanntem Mn-Gehalt in 10 ccm HNO_3 (1,2), treibt durch Erwärmen auf dem Wasserbade die Stickoxyde aus, gibt 15 ccm $AgNO_3$ (1,33 g in 1 Liter) und dann 1 g $(NH_4)_2S_2O_8$ hinzu und erwärmt bis zur beginnenden Oxydation. Nach dem Abkühlen führt man in üblicher Weise den kolorimetrischen Vergleich aus. Ist der Mn-Gehalt 0,75 Proz. oder mehr, so nimmt man nur 0,1 g Sub-

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 10, II, 226—232. — [2]) Sill. Amer. J. [4] 12, 18—32. — [3]) Chem. News 83, 76. — [4]) Daselbst 84, 239—240. — [5]) Daselbst 83, 76; vgl. vorangehendes Referat.

stanz in Arbeit. Feuchtes Ammoniumpersulfat erwies sich bei diesen Versuchen als viel reaktionsfähiger als trockenes. Vf. gibt deshalb etwas W. zum trockenen Salz beim Aufbewahren. *Tr.*

G. v. Knorre. Über eine neue Methode zur Manganbestimmung [1]). — Nach Besprechung der Volhardschen und der Hampeschen Methode führt Vf. die Vorversuche einzeln an, die zum Ausbau seines neuen Verfahrens nötig waren. Dasselbe besteht darin, daß er das Mn der Lsg. mit Ammoniumpersulfat (1,8 Tle. auf 1 Tl Mn-Salz) in der Siedehitze zu Mangansuperoxydhydrat oxydiert, den Niederschlag sammelt, auswäscht, mit verd. H_2SO_4 und titrierter H_2O_2- oder $FeSO_4$-Lsg. löst und den Überschuß der letzteren mit $KMnO_4$ zurückmißt. Fällen des Niederschlages und Lösen desselben geschieht in einem Erlenmeyerkolben. Der Wirkungswert der $KMnO_4$-Lsg. wurde so ermittelt, daß gewogene Mengen von Mn-Verbb. genau bekannter Zus. mit Persulfat gefällt, das Superoxyd mit titrierter $FeSO_4$-Lsg. behandelt und der Überschuß der letzteren mit $KMnO_4$ zurückgemessen wurde. Bei der neuen Methode haben kleine Mengen von freier H_2SO_4 und HNO_3 keinen schädlichen Einfluß. Ggw. von Zn-, Ni-, Al-Salzen übt einen merklichen Einfluß auf das Ergebnis der Titration nicht aus, störend wirkt hingegen Co-Salz. Ggw. von Fe neben Mn hat keinen störenden Einfluß, doch sieht, wenn Ferriverbb. zugegen sind, der Superoxydniederschlag mehr rotbraun aus infolge mitgerissener basischer Eisensalze oder Ferrimanganite, die Menge der Fe-Verbb., die mit ausfallen, darf jedoch nicht zu groß sein. An Spateisenstein und Nickelstahlproben, von denen ersterer in verd. H_2SO_4, letztere in HNO_3 (1,18) und konz. H_2SO_4 gelöst und dann wie oben behandelt werden, beweist Vf. die Brauchbarkeit seiner Methode. *Tr.*

Hugh Ramage. Volumetrische Manganbestimmung [2]). — Für Stahl- und Eisenwerke eignet sich am besten die früher [3]) schon beschriebene Methode, die man zweckmäßig, wie folgt, ausführt. 1,1 g der Probe löst man in etwa 5 n-HNO_3, die Lsg. oxydiert man nach dem Erkalten bei 16° mit 2 g Natriumwismutat, filtriert hierauf durch ein Asbestfilter, bringt die rötliche Farbe der Fl. durch vorsichtiges Zutröpfeln von H_2O_2 zum Verschwinden, fügt dann 1,5 bis 3 ccm überschüssiges H_2O_2 hinzu, dessen Gehalt vorher festgestellt war, und titriert mit $KMnO_4$ zurück. Jeder ccm H_2O_2 ($^1/_{10}$ n), der durch die Probe red. ist, entspricht 0,1 Proz. Mn. Bei der vorgenannten Methode reagieren H_2O_2 und $Fe(NO_3)_3$ in unbekannter Weise, so daß von jedem ccm H_2O_2, welches man zu einer Fe-Lsg. gibt, die in HNO_3 1,1 g Fe enthält, 0,1 ccm red. wird und eine kleine Fehlerquelle entsteht. Dieser Fehler wird zum Teil aufgehoben durch einen zweiten Fehler, wonach die Übermangansäure beim Filtrieren partiell red. wird. *Tr.*

Lawrence Dufty. Volumetrische Manganbestimmung [4]). — Für Stahl mit niedrigem und hohem Mn-Gehalt modifiziert Vf. die Natriumwismutatmethode von Reddrop u. Ramage [5]) in der Weise, daß er

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **14**, 1149—1162. — [2]) Chem. News **84**, 209—210. — [3]) Chem. Soc. J. **67**, 268; vgl. JB. f. 1895, S. 2850. — [4]) Chem. News **84**, 248. — [5]) Daselbst, S. 209; vgl. vorangehendes Referat.

an die kolorimetrische C-Bestimmung diejenige des Mn anschließt. Nach Bestimmung des C wird die HNO_3-Lsg. mit Wismutatlsg. versetzt und die Färbung des Permanganats mit derjenigen einer gleich behandelten Stahlprobe von bekanntem Mn-Gehalt verglichen. *Tr.*

Fred. Ibbotson u. Harry Brearley. Volumetrische Manganbestimmung[1]. — Vff., die das von Ramage empfohlene Wismutatverfahren zur Mn-Bestimmung in Stahl für sehr geeignet halten, weisen auf einige Fehlerquellen hin, die bei diesem Verfahren auftreten können, und schlagen eine Verbesserung dieser Methode vor. Sie lösen 1,1 g des Metalls in 35 ccm HNO_3 (1,2), geben dann Wismutat in kleinen Anteilen hinzu, bis die etwas abgekühlte Fl. ihre Permanganatfarbe beibehält, beim Erhitzen aber MnO_2 auftritt. Dann fügen sie zu der abgekühlten und mit wenig H_2O_2, SO_2 oder $FeSO_4$ geklärten Fl. 10 ccm W. und so viel Wismutat, daß ein großer Teil davon unzers. bleibt, filtrieren in eine reine Flasche, waschen mit 3- bis 4%iger HNO_3 nach, geben einen Überschuß von Ferroammoniumsulfat hinzu und titrieren mit $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$ zurück. Enthält die Stahlprobe außer Mn noch Cr, so hat letzteres keinen wesentlichen Einfluß auf die Methode, da Mn in der Kälte leicht in $HMnO_4$, ohne daß ein größerer Betrag von CrO_3 entsteht, übergeht. *Chromstahl*, der mit HNO_3 nicht vollständig in Lsg. geht, wird gelöst, wenn man ihn mit verd. H_2SO_4 behandelt und dann HNO_3 zufügt. Ggw. von Wo bedingt keinen Fehler, aber schlechtes Filtrieren. Löst man *Wolframstahl* mit $HF + HNO_3$, so muß man die HF mit H_2SO_4 vertreiben. Mo verursacht zu hohe Werte. Bei Ti- und V-haltigen Stahlen hat die Verwendung von H_2O_2 den Vorteil, daß man an der durch H_2O_2 entstehenden Färbung die Anwesenheit der genannten Elemente erkennen kann, doch bieten sich andere Schwierigkeiten bei dieser Methode. Die Ggw. von V stört allerdings auch bei der Ferroammoniumsulfatverwendung, doch ist der Fehler nicht so groß. *Tr.*

Hugh Ramage. Volumetrische Manganbestimmung[2]. — Veranlaßt durch eine Mitteilung von Ibbotson u. Brearley[3] macht Vf. darauf aufmerksam, daß bei dem kleinen H_2O_2-Überschuß, den er bei seiner Methode verwende, ein Fehler vermieden werde. Das von oben genannten Autoren anstatt H_2O_2 vorgeschlagene Ferroammoniumsulfat sei kein genügender Ersatz. Auch sei die Methode des Vfs. der kolorimetrischen Methode von Dufty[4] vorzuziehen. *Tr.*

Fred. Ibbotson u. Harry Brearley. Maßanalytische Bestimmung des Mangans[5]. — Vff. erwidern auf eine kritische Entgegnung von Ramage[6] auf die Abhandlung der Vff. über die maßanalytische Bestimmung des *Mangans*[6] und teilen weitere Einzelheiten ihres Verfahrens und mehrere Beleganalysen mit. *Gthr.*

Randolph Bolling. Modifizierte Williamsmethode für Mangan[7]. — Da bei der genannten Methode das Filtrieren des MnO_2, das häufig

[1] Chem. News **84**, 247—248. — [2] Daselbst, S. 269. — [3] Daselbst, S. 247; vgl. vorangehendes Referat. — [4] Chem. News **84**, 209; vgl. vorangehende Referate. — [5] Chem. News **84**, 302—303. — [6] Vgl. die vorangehenden Referate. — [7] Amer. Chem. Soc. J. **23**, 493—496.

mit gelatinöser SiO_2 gemischt ist, Schwierigkeiten bereitet, so hat Vf. diese Methode in folgender Weise modifiziert: 5 g Bohrspäne von Gußeisen werden mit 75 ccm HNO_3 (1,20) in einem bedeckten Becherglase behandelt und, nachdem die heftige Rk. vorüber ist, mit 10 ccm HF vermischt und abgedampft, bis Fe_2O_3 sich abzuscheiden beginnt. Nach dem Abkühlen fügt man 100 ccm HNO_3 (1,42) zu, erhitzt zum Sieden, gibt etwas Asbest und dann 7 g $KClO_3$ zu und erhitzt, bis die grünen Dämpfe verschwinden und HNO_3 sich verflüchtigt. Nach dem Erkalten filtriert man mittels eines Asbestrohres das MnO_2, wäscht zweimal mit HNO_3, dann mit W. bis zum Verschwinden der sauren Rk., gibt Asbest samt Niederschlag in das Becherglas zurück, setzt 50 ccm saure $FeSO_4$-Lsg. zu und titriert mit $KMnO_4$ zurück. Die $FeSO_4$-Lsg. enthält in 2 Liter 20 g $FeSO_4$ und 200 ccm starke H_2SO_4, die $KMnO_4$-Lsg. entspricht 0,0056 g Fe pro 1 ccm. Zur Einstellung der Lsg. geht man von Fe mit bekanntem Mn-Gehalt aus, behandelt es wie oben, löst das MnO_2 in 50 ccm $FeSO_4$-Lsg. und titriert mit $KMnO_4$. Zieht man die im ersten Fall verbrauchten ccm von den im zweiten Fall verbrauchten ccm ab, so erhält man das Vol. der Lsg., die durch MnO_2 oxydiert ist. Dividiert man den Prozentgehalt an Mn durch vorgenannte Differenz und multipliziert mit der angewandten Substanz, so erhält man den Wert von 1 ccm $KMnO_4$ für Mn. Hat man bei 5 g Substanz 50 ccm $FeSO_4$ entsprechend 20,8 ccm $KMnO_4$ genommen, ist 1 ccm $KMnO_4 = 0{,}0034$ Mn und sind 62 ccm nötig, um das von MnO_2 nicht oxydierte $FeSO_4$ zu oxydieren, so ist der Prozentgehalt an Mn $= \frac{1}{5}[(20{,}8 - 6{,}2) \times 0{,}0034 \times 100]$. Bei Erzen mit viel SiO_2 entfernt man vorher letztere am besten. *Tr.*

George L. Norris. Manganbestimmung in Ferromangan und Nickel[1]). — Das Fe wird bei dieser Bestimmung durch die Ätherlöslichkeit des $FeCl_3$ von den anderen Metallen getrennt. 0,5 g *Ferromangan* löst man in 15 ccm HNO_3 (1,42), dampft zur Trockne, löst den Rückstand in 37 ccm verd. HCl und spült in einen Scheidetrichter. Hierauf gibt man 1 bis 2 Tropfen Brom und 40 bis 50 ccm Aceton zu, schüttelt einen Augenblick und nach weiterer Zugabe von 75 ccm Ä. kräftig. Die wäss. Lsg. trennt man von der äth. Lsg., vertreibt aus ersterer Aceton und Ä., fügt CH_3COONa (5 g) und dann behufs Manganfällung $NaH(NH_4)PO_4$-Lsg. zur sd. Lsg. hinzu. Der geglühte und gewogene Niederschlag von Manganphosphat wird in verd. HCl gelöst und eine geringe SiO_2-Menge abfiltrirt und gewogen. Fe war nie in dem Mn-Phosphat zugegen; ist Cr vorhanden, so kann es in der HCl-Lsg. des geglühten Phosphats als Phosphat in der schwach sauren Lsg. in Ggw. von CH_3COONa gefällt werden. Die Verwendung von Aceton vor dem Ätherzusatz begünstigt die Trennung, Br soll eine Reduktion des $FeCl_3$ während der Trennung verhindern. Die Methode ist auch für Mn-Erze und zur Bestimmung von Mn in Stahl verwendbar. Erze werden direkt in starker HCl zu diesem Zweck gelöst. Um Ni in *Nickelstahl* zu bestimmen, löst man 1 g des letzteren in 20 ccm HNO_3 (1,20) und verfährt wie oben. Die von der äth. Lsg. getrennte wäss. Lsg. enthält Ni,

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 20, 551.

Mn, Spuren von Fe, ev. auch Cr, Al, Cu. Gibt man zu dieser sd. wäss. Lsg. $CH_3COONa, NaH(NH_4)PO_4$ und NH_3, so werden alle Metalle, Ni und Cu ausgenommen, gefällt. Im Filtrat fällt man nach dem Ansäuern (HCl) mit H_2S das Cu, im Filtrat von CuS das Ni als NiS, das man als NiO wägt. *Tr.*

J. T. Bestimmung von Mangan in Eisen-Chromlegierungen [1]). — Vf. schm. 1 g der gepulverten Legierung mit dem mehrfachen Gewicht Na_2O_2 in einem Nickeltiegel, löst die Schmelze in W., kocht 5 bis 10 Min. und filtriert die Peroxyde von Fe, Mn und Ni. Dieselben filtrieren schlecht, setzen sich aber leicht ab, man kocht sie daher wiederholt mit W., welches etwas $CO_3(NH_4)_2$ enthält, aus und bringt sie erst dann auf das Filter, wenn die Fl. nicht mehr die gelbe Chromatfarbe zeigt. Den Rückstand samt Asbestfilter behandelt man mit HNO_3 (1,20), die mit dem gleichen Vol. W. verd. ist, und gibt so viel $FeSO_4$-Lsg. hinzu, als notwendig ist, um die höheren Oxyde von Mn und Ni zu red.; die Lsg. oxydiert man nach dem Erkalten mit Natriumwismutat und titriert die filtrierte $KMnO_4$-Lsg. mit H_2O_2. Die in der Stahlindustrie benutzten Chromeisenlegierungen enthalten meist 1,5 Proz. Mn. *Tr.*

K. W. Jurisch. Noch einmal Prüfung des Weldonschlammes [2]). — Vf. berichtigt einiges über die genannte Prüfung, weil Lunge die Angaben des Vfs. zu Ungunsten Hurters anzuzweifeln versucht hat. *Tr.*

G. Lunge. Zur Analyse des Weldonschlammes [3]). — Vf. betont nochmals, daß die Prüfungsmethode von Weldon und nicht von Hurter herrührt. *Tr.*

G. Kassner u. H. Keller. Über mangansaures und manganigsaures Baryum [4]). — Nach der von Jolles aufgestellten Gleichung $2KMnO_4 + 2KOH = H_2O + 2K_2MnO_4 + O$ gelingt die Darst. des Kaliummanganats in glatter und befriedigender Weise nicht, sondern es ist etwa die $1^1/_2$- bis 2fache Menge KOH nötig, um Zers. beim Lösen zu vermeiden. In der Zus. des gefällten *Baryummanganats* spielt neben $BaCO_3$ und Mn-Oxyden als unvermeidlichen Verunreinigungen auch ein Gehalt von nachträglich entstandenem Baryumpermanganat eine Rolle. $BaMnO_4$ enthält 1 Mol. H_2O weder chemisch noch als Kristallw. gebunden, da die Präparate der Vff. nach dem Trocknen an der Luft nur 2,97 Proz. H_2O, nach dem Trocknen im Vakuum nur noch 1,14 Proz. H_2O enthielten, während $BaMnO_4 + H_2O$ 6,57 Proz. H_2O fordert. Baryummanganat wird besser durch H_2O_2 als durch $K_4Fe(CN)_6$ zu Manganit red., da das Präparat sonst Fe enthält und ein Auswaschen die Dissoziation des Manganits zu BaO und MnO_2 zur Folge hat. Die Zusammensetzung des *Baryummanganits* ist $BaMnO_3 + H_2O$. *Tr.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Permanganat mittels Ozon. [D. R.-P. Nr. 118232] [5]). — *Manganatlaugen* werden mit Ozon bzw. ozonisierter Luft behandelt. Hierbei wird aus 1 Mol. Manganat 1 Mol. *Permanganat* gewonnen. *Gthr.*

---

[1]) Chem. News **83**, 25. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. **14**, 3. — [3]) Daselbst, S. 60. — [4]) Arch. Pharm. **239**, 473—490. — [5]) Patentbl. **22**, 412.

Georges Jean Adolphe Griner in Paris. Verfahren zur Darstellung von Permanganat mittels Elektrolyse unter Anwendung einer manganhaltigen Anode. [D. R.-P. Nr. 125060][1]). — Man verwendet *Mangancarbid* als Anode und entfernt beim Aufhören der *Permanganatbildung* den Überschuß von NaOH durch Fortsetzung der Elektrolyse. Durch Eindampfen der Lsg. gewinnt man $NaMnO_4$ in gebrauchsfähiger fester Form. *Gthr.*

A. Bach. Zur Kenntnis des Mechanismus der Einwirkung von Hydroperoxyd auf Permangansäure[2]). — Nach der Traubeschen Hypothese ist die Reduktion der $HMnO_4$ auf die leichte Oxydierbarkeit des H vom H_2O_2 zurückzuführen, während Berthelot die gleichzeitige Reduktion des H_2O_2 und der $HMnO_4$ durch intermediäre Bildung eines unbeständigen Hydrotrioxyds zu erklären sucht. Letztere Hypothese halten Baeyer u. Villiger für unzutreffend und entscheiden sich für diejenige von Traube. Vf. sucht nun die Frage auf experimentellem Wege zu lösen und bestimmt deshalb in einer gewogenen Menge Äthylhydroperoxyd den aktiven O einmal durch Titration mit $KMnO_4$, ein anderes Mal jodometrisch. Falls die Ansicht von Traube richtig ist, müßte man nur halb so viel O mit $KMnO_4$ als mit der jodometrischen Methode finden. Der Versuch ergab aber annähernd gleiche Werte, doch spricht das nicht gegen die Traubesche Hypothese, da in Ggw. des bei der Rk. entstehenden $MnSO_4$ eine Hydrolyse des Äthylhydroperoxyds zu H_2O_2 einzutreten scheint. Ein weiterer Versuch des Vfs., bei dem er trockenes Kaliumpersulfat mit H_2O-freier H_2SO_4 versetzte und dann mit einer Lsg. von Mn_2O_7 in H_2O-freier H_2SO_4 unter Feuchtigkeitsausschluß titrierte, scheint dafür zu sprechen, daß $HMnO_4$ und H_2O_2 an der O-Entw. gleich beteiligt sind. Vf. hält daher die Berthelotsche Hypothese für rationeller und plausibler als die von Traube. *Tr.*

Georg Rudorf. Über die Einwirkung der Hitze auf übermangansaures Kalium[3]). — Vf. zeigt durch experimentelles Material, daß $KMnO_4$ beim Erhitzen 12,14 Proz. O, 37,42 Proz. K_2MnO_4 und 38,48 Proz. MnO_2 gibt, so daß der Zerfall nach der Gleichung: $10\,KMnO_4 = 3\,K_2MnO_4 + 7\,MnO_2 + 6\,O_2 + 2\,K_2O$ erfolgt (wenigstens bei der Temperatur der Bunsenflamme). *Tr.*

Giovanni Strüver. Chemische Reaktion zwischen Hauerit und einigen Metallen bei gewöhnlicher Temperatur und im Trocknen[4]). — Vf. macht darauf aufmerksam, daß *Hauerit* (MnS_2) an trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur Ag- und Cu-Blech unter Sulfidbildung schwärzt. *Tr.*

Theodore William Richards und Frank Roy Froprie. Löslichkeit des Manganosulfats[5]). — Vff. bestätigen die Löslichkeitsbestimmungen von Cottrell[6]). Die Resultate sind also abweichend von den Messungen Linebargers[7]). Linebarger hat das $MnSO_4$ bei 180°

---

[1]) Patentbl. 22, 1664. — [2]) Ber. 34, 3851—3855. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 27, 58—61. — [4]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 10, I, 124—127. — [5]) Amer. Chem. J. 26, 75—80. — [6]) J. physic. Chemistry 4, 637; JB. f. 1900, S. 437. — [7]) Amer. Chem. J. 15, 225; JB. f. 1893, S. 536.

getrocknet, aber selbst bei 350° verliert es sein W. noch nicht vollständig; dadurch sind Linebargers Messungen falsch geworden. Man kann das W. vollständig austreiben, ohne eine Zers. des $MnSO_4$ befürchten zu müssen, wenn man es vorsichtig über der Flamme auf 450° erwärmt. Die Auflösung des Salzes geht langsam. Bei einer mehrtägigen Sättigungsdauer ergab der Versuch einen Gehalt von 65,19 $MnSO_4$ auf 100 W. bei 25°. *H. D.*

Odin T. Christensen. Untersuchungen über Manganverbindungen. II. Manganiacetat und Alaune des Mangans[1]). — Vf. hat die alte Methode zur Darst. von Manganiacetat verbessert und durch eine neue ergänzt. Als Ausgangsmaterial benutzt er Manganoxyduloxydhydrat, das aus $MnO_2.H_2O$ und einer NH_3- und NH_4Cl-haltigen $MnCl_2$-Lsg. gewonnen wird. Das Mangansuperoxydhydrat erhält man bei Einw. von Manganoacetat auf $KMnO_4$. Zur Darst. von *Manganiacetat* geht Vf. nicht von getrocknetem, sondern mit Eisessig durchfeuchtetem Manganoxyduloxydhydrat aus, welches schneller als das getrocknete vom Eisessig angegriffen wird. Die Reinigung des Manganiacetats geschieht durch Umkristallisieren aus Eisessig; indem man die Eisessiglsg. nach dem Abkühlen mit etwas W. versetzt. Ferner kann man Manganiacetat erhalten bei Einw. von $KMnO_4$ auf eine Lsg. von Manganoacetat in Eisessig. Löst man Manganiacetat in wäss. Oxalsäure und gibt CH_3COOK hinzu, so enthält die schön rot gefärbte Mischung gewiß *Kaliummanganioxalat*. Einen penseefarbenen kristallinischen Niederschlag erhält man, wenn man eine Suspension von Manganiacetat mit 95%igem A. zu einer alkoh. Oxalsäurelsg. gibt und dann schnell eine wäss. CH_3COOK-Lsg. zufügt, oder wenn man zu einer 25%igen Lsg. von normalem Kaliumoxalat (30 ccm) ein paar Tropfen Oxalsäurelsg. und dann 5 g pulverisiertes Manganiacetat fügt. Auch ein *Natriummanganioxalat* läßt sich bereiten. Rote, tafelförmige Kristalle. *Cäsiummanganalaun*, $Mn_2(SO_4)_3Cs_2SO_4 . 24H_2O$, entsteht, wenn man zu einer Lsg. von Manganiacetat in H_2SO_4 (1 + 3) eine Lsg. von Cs_2SO_4 in H_2SO_4 gibt. Granatrote Oktaëder, in verd. H_2SO_4 mit weinroter, in Oxalsäure mit brauner Farbe l. *Rubidiummanganalaun*, $Mn_2(SO_4)_3 . Rb_2SO_4 . 24H_2O$, kann nur bei großer Kälte (— 30°) in Kristallen abgeschieden werden. *Kaliummanganalaun* sowie *Ammoniummanganalaun* lassen sich zwar darstellen, konnten jedoch wegen ihrer Unbeständigkeit bei gewöhnlicher Temperatur nicht analysiert werden. *Tr.*

V. Auger. Über die Manganphosphate[2]). — Erhitzt man Mangannitrat (30 g) mit 100 g H_3PO_4 (60° Bé) auf 210°, verd. nach dem Erkalten auf etwa 1 Liter und läßt nach Zusatz von 1/2 Vol. A. (95 Proz.) im Wasserbade bei 60 bis 70° stehen, so erhält man eine braune, aus kristallinischen Blättchen bestehende Fällung des *Manganphosphats*. $P_6O_{21}Mn_4 + 14H_2O$ (ein $8H_2O$ enthaltendes Salz beschreibt Herrmann[3]). Das Salz ist sicher ein Pyrophosphat, da es beim Spalten mit Alkali ein Phosphat gibt, das die Rkk. der Pyrophosphorsäure zeigt. Verd. H_2SO_4 löst es mit violetter Farbe, die beim Verdünnen

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 27, 321—340; vgl. JB. f. 1900, S. 433. — [2]) Compt. rend. 133, 94—96. — [3]) Pogg. Ann. 105, 289.

der Lsg. in Rot umschlägt. H_3PO_4 löst es in der Kälte mit violetter Farbe, und nach einigen Minuten fällt ein grauweißes, unl. Phosphat, das wahrscheinlich mit dem neutralen Phosphat $MnPO_4 . H_2O$ von Christensen identisch ist. Mit Alkali- und Erdalkaliacetaten gibt die wäss. Lsg. kristallinische Fällungen, wahrscheinlich Doppelsalze. *Manganmetaphosphat*, MnP_8O_9. Vf. erhielt dieses Salz H_2O-frei, gemäß der Angabe von Schyering, während Herrmann dasselbe mit $1 H_2O$ beschreibt. *Tr.*

Chrom.

B. Neumann. Über Elektrolytchrom [1]). — Nach Erwähnung der wenigen Literaturangaben über die elektrolytische Abscheidung des *Chroms* gibt Vf. in einem Vortrage an, daß nach seinen Versuchen sich Cr metallisch aus den Lsgg. der einfachen Salze niederschlagen läßt bei starker Bewegung der Kathodenlauge, hoher Salzkonz. und Stromdichte. Es wurden Lsgg. des Chlorids und Sulfats mit gutem Erfolge verwendet, während mit Acetat schlechte Resultate erhalten wurden. Nur innerhalb bestimmter Grenzen der Konz., Stromdichte und Temperatur werden brauchbare Metallabscheidungen erhalten. Man erhält das Metall in mehrere mm dicken blanken Überzügen oder auch traubige Gebilde mit kristallinischen Auswüchsen. Es ist hellgrau, metallglänzend, in dünnen Schichten silberartig, hart und spröde, sehr rein und enthält nur 0,1 bis 0,2 Proz. Fe. Es zeigt wie das Goldschmidtsche Chrom den aktiven und passiven Zustand, aber keine periodischen Erscheinungen beim Lösen. Die Stellung in der Spannungsreihe ist die von Hittorf vorausgesehene, nämlich zwischen Zink und Cadmium. Die *Spannung* gegen die Normalquecksilberelektrode ist für das Sulfat + 0,258, für das Chlorid + 0,241, für das Acetat + 0,239. Auch die Zersetzungspunkte wurden bestimmt. An der anschließenden Diskussion beteiligten sich H. Goldschmidt, Müller, Abegg, Ostwald, Haber und Vf. *Dz.*

J. Férée. Über das elektrolytische Chrom [2]). — Bei der Elektrolyse einer $CrCl_3$-Lsg. mit einem Strom von 0,15 Amp. und 8 Volt wurde auf der Pt-Elektrode ein fester Überzug von stahlgrauem Chrom erhalten, welches nach der Analyse 99,82 Proz. Cr enthielt. Schöner erhält man das Cr als silberweißen Überzug bei der Elektrolyse einer Kaliumchromdoppelchloridlsg. mit 45 Proz. Ausbeute. Die Resultate von Placet [3]) über die Elektrolyse einer Chromalaunlsg. konnten nicht bestätigt werden. — Cr konnte auch auf ein Kupferblech niedergeschlagen werden, wenn dieses vorher mit Cr-Amalgam eingerieben und hierauf im H-Strom auf Rotglut erhitzt wurde. Das *elektrolytische Chrom* besitzt eine große Härte, ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig, überzieht sich aber bei Rotglut mit einer dünnen Schicht von grünem Oxyd. Es wird von konz. H_2SO_4, HNO_3 und konz. Kalilauge nicht angegriffen. *Dz.*

Eberhard Brauer. Über das elektrische Verhalten des Chroms bei der Auflösung in Säuren [4]). — Im Anschluß an die Untersuchungen

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 656—661. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 25, 617—618. — [3]) Compt. rend. 115, 745; JB. f. 1893, S. 563. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 38, 441—486.

Ostwalds[1]) über die periodischen Erscheinungen bei der Auflösung des *Chroms* in Säuren gibt Vf. mehrere Methoden zur Selbstniederschrift von Veränderlichkeiten eines schwachen elektrischen Stromes an. Es wurden Zellen von der Zus.: Nichtschwingendes Chrom-Säure-schwingendes Chrom einer Reihe von Versuchen unterworfen, die die Natur der von Ostwald beobachteten regelmäßig wechselnden Zustände des Cr beim Auflösen in Säuren beleuchten sollen. Es ergab sich eine vollständige zeitliche Analogie zwischen den Wasserstoffkurven und den Kurven des elektrischen Verhaltens. Eine von der Temperatur abhängige maximale Geschwindigkeit eines an der zu untersuchenden Chromelektrode vorbeifließenden Säurestromes ändert die periodische Erscheinung und bringt sie meist zum Verschwinden. Die periodischen Erscheinungen treten bei sehr reinem Chrom nicht auf. Bei verschiedenen Chromproben wurden die Erscheinungen durch Zusätze von Schwefel und Arsen zur verwendeten Säure beeinflußt. So bewirkte bei dem sehr reinen Chrom ein Zusatz von As zur Säure das Auftreten von Wellen in rudimentärer Form. *Dz.*

R. Hartmann. Volumetrische Bestimmung des Chromoxyds in Chromoxydbeizen[2]). — Die Methode beruht auf der Oxydation des Chromoxydsalzes mittels Na_2O_2 und Titration mit $FeSO_4$ und $KMnO_4$. Im Acetat etwa vorhandene pyrolignöse Substanzen bedingen einen größeren Verbrauch an Permanganat, wodurch bei der *Chrombestimmung* um 0,02 bis 0,09 Proz. zu niedrige Resultate erhalten werden. *Dz.*

J. Férée. Über ein neues Chromoxyd, CrO[3]). — Chromamalgam bedeckt sich an der Luft mit einem schwarzen Pulver, welches durch Dekantation mit W., A. und Ä. gewaschen und analysiert wurde. Die Zus. entspricht der Formel CrO. Mit verd. HCl zers. es sich gemäß $3\,CrO + 8\,HCl = CrCl_2 + 2\,CrCl_3 + 3\,H_2O + H_2$. Das *neue Chromoxyd* stellt nicht etwa ein Gemenge von Cr_2O_3 und Cr vor, da übereinstimmende Analysenresultate erhalten wurden. CrO ist wenig beständig, indem es schon bei energischem Verreiben in einer Reibschale unter Erglühen in grünes Oxyd übergeht. An der Luft erhitzt, verbrennt es unter Bildung von grünem Oxyd. Es ist unl. in HNO_3 und verd. H_2SO_4. Die blaugrüne salzsaure Lsg. wird bei Zusatz von einigen Tropfen HNO_3 sofort smaragdgrün. *Dz.*

J. Férée. Über ein neues Hydrat des Chromsesquioxyds, $Cr_2O_3 . H_2O$[4]). — Nach Bunsen[5]) erhält man bei der Elektrolyse einer $CrCl_3$-Lsg. an der negativen Elektrode H und ein schwarzes Chromoxydul, dessen Zus. zwischen Cr_4O_5 und Cr_5O_6 schwankt, oder unter gewissen Umständen metallisches Cr. Wie Vf. feststellte, bildet sich bei der Elektrolyse einer sauren $CrCl_3$-Lsg. in keinem Falle metallisches Cr. Es schied sich aber im Elektrolyten ein schwarzes Pulver ab, welches die von Bunsen angegebenen Eigenschaften zeigte. Man erhält das Prod. leicht bei der Elektrolyse einer 16 %igen $CrCl_3$-Lsg. und Anwendung einer Platinblechkathode. Entgegen den Angaben von Bunsen ist die

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 35, 33, 204; JB. f. 1900, S. 439 f. — [2]) Chemikerzeit. 25, 564. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 25, 619—620. — [4]) Daselbst, S. 620—622. — [5]) Ann. Phys. 91, 619.

Verb. ein *Hydrat des Chromoxyds* von der Formel $Cr_2O_3 . H_2O$. Schwarzbraunes Pulver, unl. in Säuren, wird von HNO_3 und $KClO_3$ leicht zers., geht beim Erhitzen an der Luft unter Erglühen in das grüne Oxyd über. Die Verb. entsteht auch bei der Elektrolyse einer neutralen Chromalaunlsg. *Dz.*

Friedrich Darmstädter in Darmstadt. Verfahren zur Wiedergewinnung von Chromsäure aus Chromoxydsalzlösungen auf elektrolytischem Wege. [D. R.-P. Nr. 117949][1]. — Das Verfahren besteht darin, daß zur Oxydation saurer *Chromsalzlsgg.* im elektrolytischen Bade durch entsprechende Maßnahmen die Stromdichte in der Weise geregelt wird, daß der Gehalt der Kathodenräume an Chromsalz oder an freier Säure oder an beiden während des Umlaufs der Elektrolyse keine wesentliche Änderung erleidet. *Gthr.*

C. Reichard. Über den Nachweis der Chromsäure durch Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Vanadinsäure[2]. — Nach Werther[3] wird die *Überchromsäurerk.* durch *Vanadinsäure* in ihrer Empfindlichkeit stark beeinträchtigt, was vom Vf. bestätigt wird. Noch bei einem Verhältnis von 10 Tln. $K_2Cr_2O_7$ zu 1 Tl. vanadinsaurem Ammonium ist die Einw. der Vanadinsäure deutlich wahrnehmbar. Sowohl arsensaures als phosphorsaures Natrium heben den Einfluß der Vanadinsäure auf Überchromsäure auf, wobei das zweiterwähnte Salz vorzuziehen ist. Auch durch *Molybdän-* und *Wolframsäure* wird die Überchromsäurerk. beeinträchtigt. *Dz.*

Lyman F. Kebler. Eine rasche Methode zur Wertbestimmung von Chromsäure und den löslichen Chromaten[4]. — Vf. empfiehlt die jodometrische Methode zur Bestimmung der *Chromsäure.* Zwei untersuchte Chromsäureproben enthielten $NaHSO_4$. *Dz.*

H. Salkowski. Ein neues Hydrat des neutralen Natriumchromats[5]. — Außer den beiden Hydraten des *Natriumchromats,* $Na_2CrO_4 + 4 H_2O$ und $Na_2CrO_4 + 10 H_2O$, deren Löslichkeit von Mylius und Funk[6] untersucht wurde, existiert noch das *Hexahydrat*, $Na_2CrO_4 + 6 H_2O$. Dasselbe wurde vom Vf. zuerst zufällig beim Abkühlen einer gesättigten Lsg. des Tetrahydrats erhalten, später durch Verdünsten einer Na_2CrO_4-Lsg. unter Impfung mit Kristallen des Hexahydrats bei 18 bis 20°. Tiefgelbe, meist tafelförmige, zu schönen Drusen vereinigte Kristalle des triklinen Systems; bei schneller Bildung entstehen rhombische Tafeln. An trockener Luft wird das Salz durch Wasserverlust trübe, beim Erwärmen im zugeschmolzenen Kapillarrohr tritt zwischen 26 und 27° teilweise Verflüssigung ein, indem das Salz in Tetrahydrat und dessen gesättigte Lsg. zerfällt. Bei dieser Temperatur liegt auch die obere Grenze der Existenz des Salzes in Lsg. Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben bei 17,7° 43,65 Proz., bei 26,6° 46,28 Proz. Na_2CrO_4. Die Löslichkeitskurve wird mit denen der beiden anderen Hydrate verglichen. *Dz.*

---

[1] Patentbl. 22, 335. — [2] Zeitschr. anal. Chem. 40, 577—586. — [3] J. pr. Chem. 83, 195; JB. f. 1861, S. 849. — [4] Amer. J. Pharm. 73, 395—397; Ref. Chem. Centr. 72, II, 708—709. — [5] Ber. 34, 1947—1950. — [6] Ber. 33, 3686; JB. f. 1900, S. 443.

Berthold Redlich in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Chromgelb. [D. R.-P. Nr. 117148][1]. — Elektrolytisch gelöstes Pb wird mit Alkali als *Bleioxydhydrat* gefällt. Letzteres wird mit Chromaten oder Dichromaten in üblicher Weise in *Chromgelb* umgesetzt. Man kann von unreinem Blei ausgehen und ist in der Lage, je nachdem die Fällung der Pb-Lsg. mit Alkali in der Kälte oder Hitze vorgenommen wird, die Nuance des Chromgelbs im voraus zu bestimmen. *Gthr.*

C. F. Böhringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Chromoxydulsalzen durch elektrolytische Reduktion von Chromoxydsalzen. [D. R.-P. Nr. 115463][2]. — *Chromoxydulsalze* in fester Form werden gewonnen, indem man konz. saure Chromoxydsalzlsgg. im Kathodenraum der Elektrolyse unterwirft. *Gthr.*

G. Saget. Einwirkung des roten Blutlaugensalzes und der löslichen Chlorate auf Chromsalze[3]. — Die wäss. Lsg. von *Chromchlorat* zers. sich beim Kochen langsam unter Bildung von CrO_3. Die Rk. wird durch die Ggw. von *rotem Blutlaugensalz* stark beschleunigt. Wird eine Lsg. von 1 Mol. rotem Blutlaugensalz, 1 Mol. Na-Chlorat und 1 Mol. Cr-Sulfat 1 Stde. gekocht, so fällt beim Erkalten Berlinerblau aus, und die filtrierte Lsg. enthält CrO_3, Chloride, überschüssiges Ferricyanid und ein Ferrisalz. Auch gefälltes *Chromoxyd* wird bei andauerndem Kochen mit einer Lsg. von rotem Blutlaugensalz und Na-Chlorat zu CrO_3 oxydiert. In der Kälte verläuft die Rk. langsam, rascher bei Ggw. von NaOH. *Dz.*

J. Koppel. Alkoholhaltige Chromihalogenverbindungen[4]. — I. *Chromichlorid.* Bei der Einw. einer alkoh. Lsg. von HCl auf metallisches Cr entsteht kein Chromoxydulsalz. Die Lsg. wird zuerst blaßrot, später dunkelbraunrot. Der entweichende Wasserstoff riecht stark nach Chloräthyl. Wird die filtrierte Fl. in einen Vakuumexsiccator über H_2SO_4 gestellt, so erhält man nach einem oder mehreren Tagen tiefrote Kristallnadeln eines *alkoholhaltigen Chromtrichlorids*, $CrCl_3 . 3\,C_2H_5OH$. Dasselbe ist an trockener Luft beständig, verwandelt sich an feuchter Luft in das Chromichloridhexahydrat. Die rote Verb. ist in W. mit roter Farbe l., die momentan in Grün übergeht. Auch die roten Lsgg. in absolutem A., in Chlf. und Aceton werden bald grün. Es findet dabei, wie bei der alkoh. Lsg. festgestellt wurde, eine Zunahme der Leitfähigkeit statt, was mit einer Umwandlung zu erklären ist. Die elektrolytische Dissoziation des gelösten Körpers nimmt während der Farbenänderung stark zu; es findet Aufnahme von A. in das Mol. statt. Die grüne Lsg. wird beim Einleiten von HCl wieder in die rote Lsg. zurückverwandelt. Wird die grüne Lsg. über H_2SO_4 konz. bei völligem Ausschluß von W., so nimmt sie wieder die rote Farbe an. Auch beim Erhitzen bis zum Sieden färbt sich die grüne Lsg. wieder rot. Die in der Hitze beständige rote Lsg. ist wahrscheinlich nicht identisch mit der zuerst beim Auflösen des festen roten Chlorids entstehenden Lsg. Die rote Chloridlsg. entsteht auch, wenn man in einen Brei von violettem Chromchlorid und A. ein Stückchen Zn, Mg, Cr oder etwas Chromacetat

[1]) Patentbl. 22, 259. — [2]) Daselbst, S. 3. — [3]) Monit. scientif. [4] 15, II, 764. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 28, 461—473.

bringt und erhitzt. Die Lsg. liefert, über H_2SO_4 verdunstet, wieder das rote Chlorid. — II. *Chromibromid.* In analoger Weise wie beim Chlorid wurden beim Lösen von Cr in einer alkoh. Lsg. von HBr und Verdunsten über H_2SO_4 dunkelbraune Kristalle erhalten, deren Zus. noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte. — Das Chromchlorür dürfte sich in der alkoh. HCl deshalb nicht bilden, weil es in der alkoh. Lsg. unl. ist. *Dz.*

A. Werner und Al. Gubser. Über die Hydrate des Chromchlorids [1]). — *Graublaues Hydrat,* $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$, *Hexaquochromchlorid* wurde durch Einleiten von HCl-Gas in eine auf 0° abgekühlte Lsg. des grünen $CrCl_3 + 6H_2O$ dargestellt. Körnige, blaugraue Kristalle, in W. l. unter Wärmeentwickelung; die Lsg. ist blau mit einem Stich ins Rote. Konz. Lsgg. werden durch Erwärmen grün. In A. ll., in Aceton anfangs unl., nach längerer Zeit bildet sich eine grüne Lsg. Die Leitfähigkeit ändert sich mit der Zeit nicht. Die verd. blaue Lsg. wird beim Erwärmen auf 60 bis 80° grün, beim Erkalten wieder blau. — *Grünes Hydrat,* $CrCl_3 + 6H_2O = \left(Cr<^{Cl_2}_{(OH_2)_4}\right)Cl + 2H_2O$, dargestellt aus dem wasserfreien, violetten Chromchlorid bei Zusatz von etwas Chromchlorür oder aus Chromsäure und HCl. Körnige, grüne Kristalle, zerfließlich, ll. in W. und A., wl. in Aceton, unl. in Ä. Das feste Salz und die Lsgg. haben einen unangenehmen süßen Geschmack, die Lsgg. werden beim Stehen blau. Aus Leitfähigkeits- und Molekulargewichtsbestimmungen ergibt sich, daß das grüne Chlorid zunächst in zwei Ionen zerfällt. Bei 0° und raschem Arbeiten ist nur $^1/_3$ des Chlors durch $AgNO_3$ fällbar. — *Grünes Chromchlorid,* $CrCl_3 + 4H_2O = \left(Cr<^{Cl_2}_{(OH_2)_4}\right)Cl$, durch Trocknen von grünem $CrCl_3 + 6H_2O$ im Vakuum über konz. H_2SO_4 erhalten. Durch den Austritt der 2 Moll. W. tritt keine Änderung in der Funktion der Chloratome ein. Die Isomerie der beiden Hexahydrate wird als *Hydratisomerie* bezeichnet. Durch Zusatz von $CrCl_3 + 6H_2O$ zu einer bei 35° gesättigten wäss. Lsg. von Tetranitritodiamminkobaltammonium, $\left(Co<^{(NO_2)_4}_{(NH_3)_2}\right) + 2H_2O$, erhält man die *Verb.* $\left(Cr<^{Cl_2}_{(OH_2)_4}\right)\left(Co<^{(NO_2)_4}_{(NH_3)_2}\right) + 2H_2O$; goldglänzende Kristallflitter. — Dargestellt wurden ferner *grünes Cäsiumchromchlorid,* $\left(Cr<^{Cl_2}_{(OH_2)_4}\right)Cl + 2CsCl$; *rotes Rubidiumchromchlorid,* $\left(Cr<^{Cl_5}_{OH_2}\right)Rb_2$; *rotes Lithiumdoppelsalz,* $\left(Cr<^{Cl_5}_{OH_2}\right)Li_2 + 4H_2O$. *Dz.*

Paul Rohland. Über das Chromichlorid [2]). — Die frühere Mitteilung [3]) über das *Chromichlorid* wird durch einige Beobachtungen über den katalytischen Einfluß von Wasserstoff und Metallen auf die Auflösungsgeschwindigkeit von wasserfreiem violetten Chromchlorid ergänzt. Dieses wurde, mit den Metallen innig gemischt, 24 Stdn. an der Luft

[1]) Ber. **34**, 1579—1604. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **29**, 159—162. — [3]) Daselbst **21**, 37; JB. f. 1899, S. 716.

stehen gelassen (bei K und Na unter Petroleum), mit W. aufgenommen und rasch filtriert. Die Versuche mit Metallen lassen folgende 4 Gruppen erkennen: I. K, Na, Mg, Al, Zn Cd, Sn; II. Fe Ni, Pb; III. Sb, Bi, Cu, Hg, Ag; IV. Pt, Au. Die Metalle der 4. Gruppe, Pt und Au, sind ohne Wirkung. Die Anordnung entspricht in sehr angenäherter Weise der Spannungsreihe. Die Intensität der Wirkung ist der Zeitdauer annähernd proportional. Auch Legierungen sind wirksam, nicht aber metalloide Stoffe, wie Jod und Schwefel. Die Wirkung der Metalle ist eine katalytische, wobei Chromochlorid als katalytisches Agens wirkt. *Dz.*

P. Pfeiffer. Über die Existenz des Trichlorotriaquochroms [1]). — Vf. sucht den Beweis zu erbringen, daß das *Trichlorotriaquochrom*, $\left[Cr{<}^{Cl_3}_{(OH_2)_3}\right]$, existenzfähig erscheint. Das vom Vf. früher [2]) beschriebene gelbbraune Doppelsalz $CrCl_3 . 2\,HClPy . 3\,H_2O$ zerfällt in wäss. Lsg. primär in $\left[Cr{<}^{Cl_3}_{(OH_2)_3}\right]$ und PyHCl; erstere Verb. ist in der Lsg. vorübergehend beständig. Unmittelbar nach der Auflösung sind nur zwei Chloratome des Doppelsalzes in der wäss. Lsg. als Ion vorhanden. Bei 0° ist die Lsg. anfangs grüngelb und wird erst nach einiger Zeit grün durch Bildung des Dichlorotetraquochromchlorids. Dem Doppelsalz entspricht die Formel $\left[Cr \begin{matrix} \diagup Cl \\ -(ClHPy)_2 \\ \diagdown (OH_2)_3 \end{matrix}\right]Cl_2$; analog zusammengesetzt ist die entsprechende Bromverb., welche in wäss. Lsg. primär das *Tribromotriaquochrom*, $\left[Cr{<}^{Br_3}_{(OH_2)_3}\right]$, als Spaltungsprod. liefern wird. Die Lsg. ist anfangs gelbbraun bei 0° und schlägt nach 2 bis 3 Sek. in Grün um. *Dz.*

J. Férée. Über das Chromnitrid [3]). — Das durch Dest. seines Amalgams bei 350° erhaltene pyrophore Chrom verbindet sich in der Kälte nicht mit Stickstoff. Bei gelindem Erhitzen im N-Strom erfolgt unter Erglühen die Bildung eines *Chromnitrids*, CrN. Die Verb. ist unl. in HCl, HNO_3 und Königswasser, entwickelt beim Glühen mit Natronkalk NH_3. CrN entsteht auch bei der Einw. von NH_3 und NO auf pyrophores Cr; mit NO entsteht neben CrN auch grünes Oxyd. *Dz.*

Attilio Purgotti und Luigi Purgotti in Perugia, Italien. Verfahren zur Herstellung einer phosphorfreien Zündmasse. [D. R.-P. Nr. 119803] [4]). — Den zur Herstellung von ungiftigen Zündmassen gebräuchlichen Stoffen werden Salze der *Rhodanchromammoniumwasserstoffsäure*, $Cr(NH_3)_2.(CNS)_3.CNSH$, insbesondere das NH_4- und das Cu-Salz zugesetzt. Das NH_4-Salz erhält man durch Vermischen von Rhodanammonium (5 Tle.) und Kaliumbichromat (2 Tle.) und allmähliches Erhitzen bis zum Aufhören der NH_3-Entw. Zur Darst. des Cu-Salzes setzt man der Lsg. des NH_4-Salzes eine Mischung von $FeSO_4$ und $CuSO_4$ zu, worauf das *Rhodanchromammoniumkupfer* als gelber Niederschlag ausfällt. *Gthr.*

---

[1]) Ber. 34, 2559—2564. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 24, 284; JB. f. 1900, S. 445. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 25, 618. — [4]) Patentbl. 22, 738.

P. Pfeiffer. Neue Darstellungsmethode für Dirhodanatochromsalze[1]). — Vor kurzem[2]) beschrieb Vf. das *Dirhodanatodiäthylendiaminchromrhodanid.* Man erhält das Salz auch durch Erhitzen des entwässerten Doppelrhodanids $[Cr(SCN)_6]K_3$ mit wasserfreiem Äthylendiamin. Diese Methode gibt wohl schlechtere Ausbeuten, ist aber rascher und bequemer durchzuführen. Bei dem Prozesse entsteht in geringer Menge auch *Luteosalz.* Die Bildung des Salzes $[Cr\,en_2(SCN)_2]SCN$ aus dem Luteosalz ist umkehrbar. Das Kation des Dirhodanatosalzes ist in wäss. Lsg. sehr unbeständig. Während das Chlorid und Bromid ll. sind, ist das Dirhodanatonitrat wl. *Dz.*

P. Pfeiffer. Über Chromiake. II. Abhandlung[3]). — *Dirhodanatodiäthylendiaminchromisalze. Dirhodanatodiäthylendiaminchromrhodanid,* $\left[Cr{en_2 \atop (SCN)_2}\right]SCN + xH_2O$. Die früher[4]) angegebene Darst. des Ausgangsmaterials, $[Cr\,en_3]Cl_3$, wurde etwas modifiziert. Das Rhodanid bildet stark glänzende, flache oder prismatische Nadeln, wl. in W., leichter l. in konz. H_2SO_4 und Pyridin; aus letzterer Lsg. erhält man orangefarbene, flache Nadeln. Die gelbrote Lsg. in Acetonitril färbt sich beim Kochen tiefrot. Das wasserfreie Rhodanid ist auch l. in Piperidin und in Methylalkohol, in der Wärme in Glycerin, wl. in absolutem A., unl. in Chlf., Bzl. und Amylalkohol. Die wäss. Lsg. färbt sich beim Erwärmen rot unter Abscheidung von Chromhydroxydflocken. Mit $AgNO_3$ entsteht ein gelblich fleischfarbener Niederschlag. Der Wassergehalt des erhaltenen Rhodanids entspricht 1 bis $2\,H_2O$. — *Dirhodanatodiäthylendiaminchromchlorid,* $\left[Cr{en_2 \atop (SCN)_2}\right]Cl + H_2O$, orangerote, kompakte Kristalle von meist rhombischem Umriß, wird durch W. und konz. HCl zers. Die konz. Chloridlsg. gibt mit HCl, HBr, H_2SO_4, $H_2[PtCl_6]$, Pikrinsäure, KJ, KBr, KNO_3, KCyS, $(CH_3)_3SJ$, $K_2Cr_2O_7$, $[MnCy_6]K_3$, $[Cr(SCN)_6]K_3$, $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]Na$ gelbe oder orangegelbe Niederschläge. — *Dirhodanatodiäthylendiaminchrombromid,* $\left[Cr{en_2 \atop (SCN)_2}\right]Br + xH_2O$, stark glänzende, leuchtende, rotorange, lange Nadeln, nach der Reinigung tafelförmig entwickelte, orangefarbene, durchsichtige Kristalle. — *Dirhodanatodiäthylendiaminchromnitrat,* $\left[Cr{en_2 \atop (SCN)_2}\right]NO_3 + H_2O$, orangefarbene, stark glänzende, undurchsichtige Tafeln oder durchsichtige, orangerote Kristalle, in W. schwerer l. als das Chlorid, l. in Acetonitril und Pyridin mit gelbroter Farbe. Mit $AgNO_3$ entsteht ein gelblich fleischfarbener Niederschlag. Die Kristalle färben sich beim Erhitzen auf 100° rot. — *Saures Dirhodanatodiäthylendiaminchromsulfat,* $\left[Cr{en_2 \atop (SCN)_2}\right]SO_4H + 1^1/_2\,H_2O$, centimeterlange, durchsichtige, orangefarbene Prismen, sehr ll. in W. Die stark sauer reagierende wäss. Lsg. färbt sich beim Erwärmen bald rotviolett. — *Saures Dirhodanatodiäthylendiaminchromchlorid,* glänzende, orangefarbene Nadeln, die an

---

[1]) Ber. 34, 4303—4307. — [2]) Daselbst 33, 2690; JB. f. 1900, S. 445 u. 907. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 29, 107—137. — [4]) Daselbst 24, 286; JB. f. 1900, S. 445.

freier Luft unter HCl-Verlust bald matt werden. Die Zus. ist noch nicht sicher festgestellt. *Rotes Salz* aus $[Cr\,en_2(SCN)_2]SCN$. Erhalten durch 1 bis 2 Min. langes Erwärmen von Rhodanatorhodanid mit konz. HBr, Filtration des ausgeschiedenen, sauren Bromids und Zusatz von A. zum Filtrat. Kleine, rote Nadeln, färben sich bei 100° rot, Formel noch nicht festgestellt. — *Äthylendiaminrhodosalze. Äthylendiaminrhodosochrombromid*, $Cr_2\,en_3(OH)_3Br_3OH_2$, rote, durchsichtige Nadeln oder Prismen. Die konz. Lsg. des Bromids gibt rote Fällungen mit konz. HNO_3, K_2CrO_4, KCNS, K_4FeCy_6, Platinchlorwasserstoffsäure. — *Äthylendiaminrhodosochromrhodanid*, $Cr_2\,en_3(OH)_3(SCN)_3 . H_2O$, violettrote Blättchen, in W. schwerer l. als das Bromid. Mit $AgNO_3$ entsteht keine komplexe Ag- und Cr-haltige Verb. Zum Schlusse werden die Resultate der durchgeführten Mol.-Gew.-Bestst. angegeben. *Dz.*

Arthur Rosenheim und Robert Cohn. Die „roten“ Alkalichromoxalate [1]). — Bei neuerlicher Untersuchung der von Rosenheim [2]) untersuchten *„roten“ Alkalichromoxalate* wurde gefunden, daß oberhalb 140° wieder W. abgegeben wird, wobei die Farbe der Verbb. in Grün übergeht. Die Verbb. sind als *dioxalatodiaquochromisaure Salze* der Zus. $\left[Cr\begin{matrix}(C_2O_4)_2\\(H_2O)_2\end{matrix}\right]M^1 + aq$ aufzufassen. Das K-Salz enthält, wie das NH_4-Salz, $3\,H_2O$, das Na-Salz $5\,H_2O$. Die Aquosalze lassen sich leicht in die Aminsalze überführen. Die Nachprüfung der Beobachtungen von Wyrouboff [3]) über das graue *Chromoxalat* ergab, daß dieses die Zus. $Cr_2(C_2O_4)_3 . 16\,H_2O$ hat, und von den 16 Mol. W. 10 bei 110° abgegeben werden und nicht, wie Wyrouboff angab, von $13\,H_2O$ 4 zurückbleiben. *Dz.*

Molybdän. Wolfram. Uran.

Ed. Defacqz und M. Guichard. Über die Bestimmung der spezifischen Wärme des Wolframs und Molybdäns [4]). — Nach Regnault [5]) beträgt die spez. Wärme des W 0,03342. Vff. bestimmten in einer Probe von *Wolframmetall* mit 99,81 bis 99,87 Proz. W die spez. Wärme bei etwa 100°, 260° und 430° und erhielten dabei die Mittelwerte 0,0340, 0,0366 und 0,0375. Die Zahlen sind also höher als die von Regnault angegebene. Die Änderung der spez. Wärme mit der Temperatur wird durch eine Formel ausgedrückt. — Für *Molybdän* gab Regnault [6]) für die spez. Wärme zwischen 0 bis 100° den Wert 0,07218 an. Vff. erhielten bei ihren Bestimmungen mit einer Probe mit 99,78 Proz. Mo bei 93 bis 444° die Zahlen 0,72 bis 0,76. *Dz.*

Lily Gavit Kollock und Edgar F. Smith. Die elektrolytische Bestimmung von Molybdän [7]). — Man elektrolysiert eine Lsg. von Natriummolybdat nach dem Ansäuern mit zwei Tropfen konz. H_2SO_4 bei 75° mit einem Strom von 0,1 Amp. und 4 Volt. Das *Molybdän* scheidet sich quantitativ als Sesquioxydhydrat auf der Kathode ab und

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 28, 337—341. — [2]) Daselbst 11, 175; JB. f. 1896, S. 551. — [3]) Bull. soc. minéral. franç. 24, 86. — [4]) Ann. chim. phys. [7] 24, 139—144. — [5]) Daselbst [2] 73 und [3] 63, 5; JB. f. 1861, S. 27. — [6]) Ann. chim. phys. [2] 73, 5. — [7]) Amer. Chem. Soc. J. 23, 669—671.

wird noch feucht in verd. HNO_3 gelöst, die Lsg. zur Trocknis gebracht und die zurückbleibende Molybdänsäure gewogen. Die Methode eignet sich besonders zur *Bestimmung des Molybdäns im Molybdänglanz*. Man schließt mit Soda-Salpeter auf, löst in W., filtriert, säuert mit H_2SO_4 oder Essigsäure an und elektrolysiert. *Dz.*

Marcel Guichard. Untersuchungen über die Oxyde, Sulfide und Jodide des Molybdäns [1]). — Vf. bespricht mit Berücksichtigung schon teilweise veröffentlichter Untersuchungen [2]) die Darst. und Eigenschaften der Oxyde, Sulfide und Jodide des *Molybdäns*. Er beschreibt die Versuche zur Reduktion durch Wasserstoff, die Einw. des Wasserdampfes und von Wasserstoff-Wasserdampfgemischen auf Mo und seine Oxyde, die Einw. von MO_3 auf Ammoniummolybdat, die Elektrolyse des geschmolzenen MoO_3, die Darst. und Eigenschaften des blauen Molybdänoxyds, die Einw. von W. auf $MoCl_5$, das Molybdänsesquioxyd. Das Verhalten des *blauen Molybdänoxyds* gegen Salzsäure verschiedener Konz. wird eingehend dargelegt. In stark salzsaurer Lsg. verdrängt HCl die MoO_3 aus ihrer Verb. mit dem MoO_2 gemäß $MoO_2 . 4 MoO_3 + 4 HCl = MoO_2 . 4 HCl + 4 MoO_3$. Beim Verdünnen findet wieder die umgekehrte Rk. statt. — Das kristallisierte *Molybdänbisulfid* hat die $D.^{14}$ 4,80, das amorphe Bisulfid $D.^{14}$ 4,88. Beide werden von Fluor heftig angegriffen. Durch Einw. von Schwefel unter verschiedenen Umständen konnte ein Trisulfid nicht erhalten werden. Das Bisulfid geht bei hoher Temperatur in ein kristallisiertes *Molybdänsesquisulfid* über. Dieses wird bei noch höherer Temperatur unter Rücklassung von Metall zers. — Aus natürlichem Molybdänit läßt sich durch Erhitzen im elektrischen Ofen leicht nur durch etwas Eisen verunreinigtes *Molybdänmetall* erhalten. Die Methoden zur Analyse der Sulfide werden besprochen. — Durch Einw. von gasförmigem HJ auf $MoCl_5$ bei einer allmählich auf Dunkelrotglut erhöhten Temperatur wurde *Molybdändijodid*, MoJ_2, erhalten. Braunes, in W. und A. unl. Pulver, D. = 4,3, an der Luft unveränderlich, bleibt bei Luftabschluß unzers. beim Erhitzen, wird bei Ggw. von Luft bei 250° oxydiert. Wasserstoff wirkt bei 500° ein, Cl bei 240°, O bei 350°. Bei der Einw. von überhitztem Wasserdampf entwickelt sich HJ und J. H_2S bildet bei Einw. auf die Verb. ein Sulfid. H_2SO_4, HNO_3 greifen in der Kälte nur langsam an, in der Wärme scheidet sich Jod ab unter Bildung einer roten Verb., die bei noch höherer Temperatur sich mit MoO_3 bedeckt. Durch Einw. von verflüssigtem HJ auf $MoCl_5$ bei niedriger Temperatur und unter Druck erhält man ein Perjodid des Mo, welches wahrscheinlich das *Molybdäntetrajodid*, MoJ_4, ist. Es konnte nicht völlig frei von Cl und O erhalten werden. *Dz.*

Marcel Guichard. Über das blaue Molybdänoxyd [3]). — Darüber wurde bereits früher [4]) berichtet. *Dz.*

G. Bailhache. Über die Mehrzahl der blauen Molybdänoxyde [5]). — Wird eine Lsg. des Sulfats, $Mo_2O_5 . 2 SO_3$, der Luft ausgesetzt, so geht

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 23, 498—574. — [2]) Vgl. JB. f. 1897, S. 896; f. 1899, S. 433, 434; f. 1900, S. 448, 452 und die folgenden Referate. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 25, 181—188. — [4]) JB. f. 1900, S. 448. — [5]) Compt. rend. 133, 1210—1213.

die Farbe der Fl. von Braun über Grün in Blau über und es scheidet sich *blaues Molybdänoxyd* aus. Je nach den eingehaltenen Versuchsbedingungen erhält man verschieden zusammengesetzte Oxyde, was zu der Vermutung führte, daß möglicherweise mehrere blaue Molybdänoxyde existieren. Durch Einw. von $BaMoO_4$ bzw. $Ba_3Mo_7O_{24}$ auf $Mo_2O_5 . 2SO_3$ gelang es dem Vf., die Verbb. $Mo_2O_3 . 2MoO_4 . 6H_2O$ und $(Mo_2O_3)_3(Mo_7O_{24})_2 . 18H_2O$ darzustellen, welche beide dieselben Eigenschaften und scheinbar die gleiche Farbenintensität besitzen. Sie sind l. in W. und zeigen die Eigenschaften des von Guichard[1]) aus MoO_2 dargestellten blauen Oxyds. Bei Einw. von Alkalien auf die beiden neuen Oxyde entsteht aber ein hellrotes Oxyd, welches durchaus verschieden von MoO_2 ist. Es dürften auch noch andere blaue Molybdänoxyde dargestellt werden können. *Dz.*

Peter Klason. Über ein neues Oxyd des Molybdäns: Molybdänsemipentoxyd[2]). — *Ammoniummolybdänylchlorid*, $(NH_4)_2MoOCl_5$ oder $MoOCl_3 + 2NH_4Cl$. 200 g Ammoniummolybdat werden in 600 ccm rauchender HCl gelöst, auf jedes Mol. Mo 1 Mol. NH_4J und 0,1 Mol. NH_4Cl zugesetzt und das Gemisch unter wiederholtem Zusatz von HCl destilliert, bis nur noch schwache Joddämpfe übergehen. Man sättigt den Rückstand unter Kühlung mit HCl und erhält nach einigen Stunden prachtvoll grasgrün gefärbte Oktaëder. Bei den Molybdänverbb. (nicht aber bei Ggw. von Molybdänsäure) kann man nach Zusatz von H_2SO_4 das *Chlor* sowohl gewichts- wie maßanalytisch bestimmen. $(NH_4)_2MoOCl_5$ ist ll. in W. mit einer der Jodlsg. ähnlichen Farbe. In der Lsg. ist das Salz vollständig hydrolysiert und leicht autoxydabel. Wird die Lsg. des Salzes mit verd. NH_3 (3 Moll. NH_3 auf je 1 At. Mo) versetzt, so erhält man *Molybdänylhydrat*, $MoO(OH)_3$. Dasselbe ähnelt gefälltem $Fe(OH)_3$, nur hat es eine etwas hellere Farbe. Bei Ggw. von NH_4Cl ist es in W. unl., wl. in NH_3, mehr in kohlensaurem Alkali und Ammonium, unl. in kaustischen Alkalien. Molybdänhydrat ist das einzige bekannte Pentoxydhydrat, welches keine sauren Eigenschaften besitzt. Durch vorsichtiges Erhitzen der Verb. im CO_2-Strome erhält man das *Molybdänsemipentoxyd*, Mo_2O_5, violettschwarzes Pulver, l. in HCl und H_2SO_4. Das von Püttbach[3]) und vorher von Blomstrand[4]) dargestellte Chlorid ist das *Molybdänylchlorid*, $MoO . Cl_3$. *Dz.*

Ivar Nordenskjöld. Beiträge zur Kenntnis des Molybdänsemipentoxyds[5]). — Anschließend an die Untersuchungen Klasons[6]) wurden das Molybdänylchlorid und einige Verbb. desselben studiert. *Kaliummolybdänylchlorid*, $MoOCl_3 + 2KCl + 2H_2O$, rhombische Prismen von dunkelgrüner Farbe, an der Luft vollständig haltbar. *Rubidiummolybdänylchlorid*, $MoOCl_3 + 2RbCl$, rhombische, scheinbar reguläre Oktaëder von grüner Farbe mit einem Stich ins Gelbliche. *Cäsiummolybdänylchlorid*, $MoOCl_3 + 2CsCl$, gelblichgrüne Kristalle von derselben Form wie das Rb-Salz. Führt man in das Ammoniumsalz statt Ammonium Amin ein, so entsteht eine Reihe von Salzen von schöner grüner Farbe. *Ammoniummolybdänylchlorid*, $MoOCl_3 + 2NH_4Cl$; *Methylaminmolybdänyl-*

[1]) Compt. rend. **131**, 389; JB. f. 1900, S. 448. — [2]) Ber. **34**, 148—153. — [3]) Ann. Chem. **201**, 123; JB. f. 1880, S. 337. — [4]) J. pr. Chem. **71**, 466; JB. f. 1857, S. 191. — [5]) Ber. **34**, 1572—1577. — [6]) Daselbst, S. 148 (vgl. vorstehendes Referat).

chlorid, $MoOCl_3 + 2CH_3.H_3NCl$; *Dimethylaminmolydänylchlorid*, $MoOCl_3 + 2(CH_3)_2.H_2NCl$; *Trimethylaminmolybdänylchlorid*, $MoOCl_3 + 2(CH_3)_3HNCl$; *Tetramethylammoniummolybdänylchlorid*, $MoOCl_3 + 2(CH_3)_4NCl$; *Äthylaminmolybdänylchlorid*, $MoOCl_3 + 2C_2H_5.H_3NCl$; *Diäthylaminmolybdänylchlorid*, $MoOCl_3 + 2(C_2H_5)_2H_2NCl$; *Triäthylaminmolybdänylchlorid*, $MoOCl_3 + 2(C_2H_5)_3HNCl$. Mit Anilin wurde kein Salz erhalten, Pyridin ergibt eine Verb., die in schönen, grünen Nadeln kristallisiert. Es gelang dem Vf. nicht, das *Molybdänylchlorid* zu isolieren. Wahrscheinlich existiert es nur als Wasserstoffmolybdänylchlorid. Das „*grüne Oxychlorid*“ Blomstrands besteht aus $MoCl_5$ und MoO_2Cl_2, und zwar nicht als Verb., sondern als eine Art „Mischkristall“. *Dz.*

Peter Klason. Über Molybdänblau [1]). — Das vom Vf. untersuchte Molybdänblau wurde durch Autoxydation einer verd. Lsg. des Ammoniummolybdänchlorids dargestellt. Man erhält dabei zwei ganz verschiedene Verbb., eine in W. l. und eine unl. *Unlösliches Molybdänblau*, $Mo_2O_5 + 24MoO_3 + 24H_2O$, ist eine der Phosphormolybdänsäure analoge Verb. *Wasserlösliches Molybdänblau*, $Mo_2O_5 + 18MoO_3 + 21H_2O$, ll. in W., unl. in mit NH_4Cl versetztem W. Beide Verbb. wurden vor der Analyse über P_2O_5 getrocknet, der wahre Wassergehalt ist daher wahrscheinlich höher. *Dz.*

Peter Klason. Beiträge zur Kenntnis der Molybdänsäure [2]). — *Gewöhnliches Ammoniummolybdat.* Dem Salz kommt die Formel $5NH_3 . 6MoO_3 . 6H_2O$ zu und ist ein Doppelsalz zwischen Tri- und Di-Ammoniumtrimolybdat, $(NH_4)_3H_3Mo_3O_{12} + (NH_4)_2H_4 . Mo_3O_{12}$, welches bei der Lsg. in seine Komponenten zerfällt. Das von Rammelsberg [3]) dargestellte Salz $3(NH_4)_2O . 7MoO_3 . 12H_2O$ entspricht dem *Triammoniumtrimolybdat*, $(NH_4)_3H_3 . Mo_3O_{12} + 4H_2O$. Das *Diammoniumtrimolybdat*, $(NH_4)_2H_4 . Mo_3O_{12} + H_2O$, bildet körnige Kristallkrusten, ist schwer l. in kaltem, ll. in w. W., das *Monoammoniummolybdat*, $NH_4 . H_5 . Mo_3O_{12}$, feine Nadeln, sehr schwer l. in kaltem W., ll. in heißem W. Die *käufliche Molybdänsäure* ist *Monammoniumanhydrotrimolybdat*, $NH_3 . 3MoO_3 . {}^1/_2H_2O$. Das *Doppelsalz zwischen Di- und Monoammoniumtrimolybdat*, $3NH_3 . 6MoO_3 . 5H_2O$, bildet wasserklare, wohlausgebildete, mehrflächige Kristalle, wl. in kaltem W., leichter l. unter Zers. in w. W. — *Triammoniumpentdekamolybdat*, $3NH_3 . 12MoO_3 . 12H_2O + 3MoO_3 . 8H_2O$, kleine, mikroskopische, sechseckige Prismen, ll. in sd. W. Erwärmt man das Salz allmählich mit dem W., so entsteht das unl. *Anhydrid*, $3NH_3 . 15MoO_3 . 6H_2O$. Dieses entsteht auch beim Trocknen des l. Salzes über P_2O_5. *Triammoniumdodekamolybdat*, $3NH_3 . 12MoO_3 . 12H_2O$, entsteht bei Zusatz von etwas NH_4Cl-Lsg. zum Pentdekamolybdat. Schöne, glänzende, besenförmig angeordnete Prismen. Dieses Salz ist die Muttersubstanz des Ammoniumphosphormolybdats. *Dz.*

F. A. Gooch und O. S. Pulman. Die Bestimmung der Molybdänsäure durch Reduktion mit Jodwasserstoff [4]). — Zur Durchführung der Methode benötigt man gestellte Lsgg. von Arsenit, J.JK und $KMnO_4$. Zwecks Bestimmung der *Molybdänsäure* bringt man 0,3 bis 0,5 g Molybdat,

---

[1]) Ber. **34**, 158—160. — [2]) Daselbst, S. 153—158. — [3]) Ann. Phys. **127**, 298. — [4]) Sill. Amer. J. [4] **12**, 449—452.

wenigstens 20 ccm HCl (D. 1,2) und 0,2 bis 0,6 g KJ in eine 150 ccm-Flasche, die mit einem lose aufsitzenden, hohlen Glasstöpsel verschlossen wird. Die Lsg. wird gekocht, bis das ursprüngliche Vol. von 40 bis 60 ccm auf genau 25 ccm red. ist, hierauf auf 125 ccm verd. und in eine Drechselsche Waschflasche gebracht, deren bis zum Boden reichendes Rohr oben einen Hahntrichter trägt, während das seitlich angeschmolzene Rohr einen aus drei Glaskugeln bestehenden, mit KJ-Lsg. beschickten Ansatz besitzt. Die Fl. wird mit 0,5 g $MnSO_4$ und mit so viel $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$ versetzt, bis die charakteristische Färbung auftritt; hierauf wird eine hinreichende Menge Arsenitlsg. zugefügt, ferner 3 g Weinsäure und zur Neutralisation $KHCO_3$. Man spült nun die Röhren usw. in die Flasche ab und titriert das in der Fl. vorhandene Arsenit unter Zusatz von Stärkelsg. mit der Jodlsg. *Dz.*

Marcel Guichard. Einwirkung von Wasser auf Molybdänpentachlorid [1]). — Das durch direkte Verb. von Cl mit Mo dargestellte *Molybdänpentachlorid*, $MoCl_5$, gibt, in W. gebracht, unter beträchtlicher Wärmeentw. eine rot gefärbte und nach dem Verdünnen an der Luft blau werdende Lsg. Die Lsg. reagiert stark sauer und enthält ihrem Verhalten gegen verschiedene Agenzien nach $MoCl_4$. Wahrscheinlich dürfte zunächst Cl abgespalten werden, welches sofort einen Teil des $MoCl_4$ zu MoO_3 oxydiert unter Bildung von HCl. Die Rk. verläuft nach: $2\,MoCl_5 + 3\,H_2O = MoCl_4 + MoO_3 + 6\,HCl$. Läßt man $MoCl_5$ anstatt auf W. auf sehr konz. HCl einwirken, so wird HCl gasförmig entwickelt. Die Blaufärbung der verd. Lsg. an der Luft wird durch Bildung des blauen Oxyds hervorgerufen. *Dz.*

E. Péchard. Über die Reduktion der Molybdoschwefelsäure durch Alkohol [2]). — Bei Zusatz von A. zu der kalten Lsg. von *Molybdänsäure* in konz. H_2SO_4 entsteht eine immer intensiver werdende Blaufärbung, die beim Erwärmen auf dem Wasserbade noch zunimmt. Wird die Fl. unter Kühlung verd. und mit NH_3 neutralisiert, so fallen aus der entfärbten Lsg. blaue, hexagonale Blättchen und blaue Prismen aus. Die prismatischen Kristalle entstehen ausschließlich, wenn man die saure Fl. bei Ggw. von Lackmus mit NH_3 genau neutralisiert. Versetzt man die Lsg. dieser Kristalle in W. mit überschüssigem NH_3, so entstehen die hexagonalen Kristalle. Beide Verbb. sind ll. in W. mit tiefblauer Farbe, sehr wl. in Ammoniumsalzen, beständig gegen Alkali und Alkalicarbonate, werden zers. durch kalte konz. oder w. verd. HNO_3. Die hexagonalen Blättchen haben die Zus. $5\,NH_3 . MoO_2 . SO_3, 7\,MoO_3 + 8\,H_2O$, die prismatischen Kristalle die Zus. $3\,NH_3 . MoO_2 . SO_3, 7\,MoO_3 + 10\,H_2O$. In analoger Weise läßt sich ein in Kalisalzen wl. kristallisiertes Kaliumsalz darstellen. Das ll. Na-Salz ließ sich nicht isolieren. Es läßt sich auch bei teilweisem Ersatz des NH_3 durch K ein kristallisiertes Salz erhalten. — Läßt man die durch A. reduzierte, schwefelsaure Lsg. an der Luft stehen, so erhält man feine schwarze Nadeln von der Zus. $7\,MoO_3 . 2\,MoO_2 . 7\,SO_3 + Aq$; der Verb. dürfte noch freie H_2SO_4 anhaften, und sie ist wahrscheinlich eine komplexe Säure. Die H_2SO_4 ist in den dargestellten Verbb. durch Ba-Salze nicht nachweisbar. *Dz.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 25, 188—191. — [2]) Compt. rend. 132, 628—631.

Bailhache. Über ein neues kristallisiertes Molybdänsulfat[1]). — Man löst Molybdänsäure in der 6 fachen Menge H_2SO_4 und leitet in die sd. Lsg. H_2S. Aus der zuerst blau, dann grün werdenden Fl. scheiden sich beim Erkalten olivgrüne Nadeln eines *Molybdänsulfats* von der Formel $Mo_2O_5 . 2SO_3$ aus. Die Verb. ist hygroskopisch, löst sich sehr langsam in kaltem, rascher in sd. W. Die bei Luftabschluß erhaltene, kaffeebraune, wäss. Lsg. färbt sich an der Luft zuerst grün, dann blau, schließlich erhält man blaues Molybdänoxyd. Die braune Lsg. wird durch Oxydationsmittel, wie HNO_3, $KMnO_4$, Chromsäure, Hypochlorit, unter Bildung von Molybdänsäure entfärbt. Beim Erhitzen verwandelt sich das wasserfreie Salz in Molybdänsäure unter Abspaltung von SO_2 und SO_3. Warme H_2SO_4 oxydiert die Verb. unter Bildung von $MoO_3 . SO_3$. Im H-Strome bei Rotglut entsteht MoO_2. Beim Erhitzen mit NaCl oder NaBr im CO_2-Strome entsteht das *Molybdänoxychlorid*, MoO_2Cl_2, bzw. *Molybdänoxybromid*, MoO_2Br_2. Die Rk. erfolgt gemäß $Mo_2O_5 . 2SO_3 + 2NaCl = MoO_2Cl_2 + Na_2S_2O_7 + MoO_2$. Bei weiterem Erhitzen erfolgt die Rk.: $2MoO_2 + Na_2S_2O_7 = 2SO_2 + Na_2Mo_2O_7$. Das Oxychlorid kristallisiert in schönen, gelblichweißen Blättchen. *Dz.*

F. Mawrow. Zwei Phosphormolybdänverbindungen[2]). — Bereits früher hatte Vf. gemeinschaftlich mit Muthmann[3]) festgestellt, daß *Ammoniummolybdat* durch H_3PO_2 zu niederen Oxyden red. wird. Versetzt man eine mit konz. HCl stark angesäuerte Ammoniummolybdatlsg. mit H_3PO_2 im Überschusse, so erhält man bei schwachem Erwärmen unter Grünfärbung der Fl. kupferfarbige bis violette glänzende Schuppen. Die Substanz ist schwer l. in kaltem W., fast unl. in verd. H_2SO_4, l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe. KOH, NaOH oder NH_3 zers. unter Abscheidung eines gelbbraunen, später olivengrün werdenden Niederschlages. Nach der Analyse der über H_2SO_4 oder $CaCl_2$ getrockneten Substanz entspricht die Zus. der Formel $Mo_5O_8(H_3PO_2)_7 3H_2O$. Beim Erwärmen der Substanz mit $CuSO_4$ oder $AgNO_3$ scheiden sich Cu bzw. Ag ab. Beim Erwärmen mit W. entsteht eine erst grüne, später tiefblaue Lsg., die beim Eindampfen und Trocknen bei 90 bis 95° eine blaue Masse zurückläßt von der Zus. gemäß der Formel: $Mo_5O_{13}(H_3PO_2)_8 . H_2O$. In den zwei *Phosphormolybdänverbb.* ist die Menge des P weit größer als in den bisher bekannten P-Mo-Verbb. *Dz.*

F. Mawrow. Phosphormolybdänverbindungen. [II. Mitteilung][4]). — Die früher (vorstehendes Referat) dargestellte Verb. $Mo_5O_{13}(H_3PO_2)_8 . H_2O$ löst sich in W. mit blauer Farbe, reagiert sauer und gibt mit NH_4Cl, $(NH_4)_2CO_3$, $BaCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ und $Bi(NO_3)_3$ Niederschläge. Der mit $BaCl_2$ erhaltene Niederschlag ist nach dem Trocknen dunkelblau, ll. in W.; die Zus. entspricht der Formel $BaOMo_7O_{20} 3(H_3PO_2) . 12H_2O$. Der mit NH_4Cl erhaltene Niederschlag entspricht einer ähnlichen Zus. Die Untersuchung wird fortgeführt. *Dz.*

Wladislaw Asch. Beitrag zur Chemie der Silicomolybdate[5]). — Es wurde eine Methode zur direkten *Bestimmung der Kieselsäure*, welche

[1]) Compt. rend. 132, 475—478; Bull. soc. chim. [3] 25, 341—344. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 28, 162—166. — [3]) Daselbst 11, 268; 13, 209; JB. f. 1896, S. 2168. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 29, 156—158. — [5]) Daselbst 28, 273—313.

Silicomolybdate nur in geringer Menge enthalten, ausgearbeitet. Die Trennungsmethode *der Molybdänsäure von der Kieselsäure* beruht auf der Flüchtigkeit der Molybdänsäure mit Salzsäure. Durch Absättigung von $Na_2SiO_3 . 9 H_2O$ mit Molybdänsäure wurde das *Natriumsalz* der Reihe $2 R_2O . SiO_2, 12 MoO_3$ aq. erhalten. Das Studium des Verhaltens des Natriumsalzes gegen Chloride der Alkalien und Erdalkalien führte zu folgenden Verbb.: $2 K_2O . SiO_2 . 12 MoO_3 . 16 H_2O$, $2 MgO . SiO_2 . 12 MoO_3 . 30 H_2O$, $2 BaO . SiO_2 . 12 MoO_3 . 24 H_2O$ und $2 CaO . SiO_2, 12 MoO_3 . 24 H_2O$. Das *Kaliumsalz* bildet schön ausgebildete hexagonale Prismen, ll. in W., verwittern rasch an der Luft. Die *Salze des Baryums, Strontiums und Calciums* sind ll. in W. und zeichnen sich durch ein besonderes Kristallisationsvermögen aus. Die Farbe fast sämtlicher durch doppelte Umsetzung erhaltener Kieselmolybdate ist gelb, eine Ausnahme bildet das grüne Nickel-, das rot gefärbte Kobalt- und das rosa gefärbte Mangansalz. Mit $AgNO_3$ wurden zwei gelb gefärbte *Silbersalze* von der Formel $2 Ag_2O . SiO_2 . 12 MoO_3 . 12 H_2O$ und $4 Ag_2O . SiO_2 . 12 MoO_3 . 15 H_2O$ erhalten. Die Zus. eines dritten, rubinrot gefärbten Ag-Salz wurde noch nicht festgestellt. — Das Na-Salz zerfällt bei der Einw. von Na_2CO_3 in SiO_2 und Trimolybdat. Durch Behandlung von $2 Na_2O . SiO_2 . 12 MoO_3$. aq mit HCl resultierte ein Salz von der Formel $1,5 Na_2O . 0,5 H_2O . SiO_2 . 12 MoO_3 . 16,5 H_2O$, aus dem K-Salz die Verb. $1,5 K_2O . 0,5 H_2O . SiO_2 . 12 MoO_3 . 13,5 H_2O$. Dieses saure K-Salz ergab mit $AgNO_3$ die Verb. $1,5 Ag_2O . 0,5 H_2O . SiO_2 . 12 MoO_3 . 10,5 H_2O$ neben einer rubinroten Verb. von noch unbekannter Zus. Die letztgenannten Na- und K-Verbb. wurden auch aus freier Kieselmolybdänsäure, die nach der Methode von Drechsel[1]) erhalten wurde, mit berechneten Mengen des normalen Na- bzw. K-Silicomolybdats oder den Nitraten dargestellt. Die *Kieselmolybdänsäure* hat die Zus. $SiO_2 . 12 MoO_3 . 32 H_2O$; prachtvolle, große Kristalle. Es wurden die physikalisch-chemischen Eigenschaften der *Kieselmolybdate* untersucht, und zwar Dialyse, elektrische Leitfähigkeit, D., Mol.-Gew. des normalen Na-Salzes und Verhalten bei erhöhter Temperatur. Es konnte der Schluß gezogen werden, daß die Reihen $2 R_2O . SiO_2 . 12 Mo_3$ aq und $1,5 R_2O . 0,5 H_2O . SiO_2 . 12 MoO_3$. aq normale bzw. saure Salze einer komplexen vierbasischen Säure sind. *Dz.*

Ed. Defacqz. Beiträge zur Kenntnis des Wolframs und seiner Verbindungen[2]). — Eine zusammenfassende Darst. der größtenteils schon früher[3]) mitgeteilten Einzeluntersuchungen. Es werden die Darst. und die Eigenschaften des *Wolframmetalls* und der *Wolframverbb.*, und zwar der Halogen-, Schwefel-, Phosphor-, Arsenverbb. beschrieben und zum Schlusse die charakteristischen, qualitativen Rkk. der Wolframverbb. mit Phenolen, Oxysäuren und Alkaloiden besprochen. *Dz.*

H. L. Wells und F. J. Metzger. Über die Trennung der Wolfram- und der Kieselsäure[4]). — Nach O. Herting[5]) ist die *Trennung von Wolfram- und Kieselsäure* mittels HF fehlerhaft, indem sich eine mit HF flüchtige Silicowolframsäure bilden soll. Die von den Vff. durch-

---

[1]) Ber. **11**, 1638. — [2]) Ann. chim. phys. [7] **22**, 238—288. — [3]) JB. f. 1896, S. 471, 2180; f. 1898, S. 739, 740; f. 1899, S. 731, 732; f. 1900, S. 456 und folgende Referate. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. **23**, 356—359. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. **14**, 165.

geführten Versuche ergaben dagegen, daß sich die Trennung der beiden Verbb. sehr genau durchführen läßt, wenn man mit einem Bunsenbrenner erhitzt. Nur wenn man die Erhitzung mit dem Gebläse vornimmt, also eine weit höhere Temperatur anwendet, verflüchtigen sich beträchtliche Mengen von Wolframsäure. Wahrscheinlich sind die abweichenden Versuchsergebnisse von Herting auf zu hohe Erhitzung zurückzuführen. *Dz.*

Ed. Defacqz. Über ein neues Wolframphosphid[1]). — Man erhitzt in einem Porzellantiegel ein Gemenge von 1 Tl. amorphem Wolframphosphid und 20 bis 30 Tln. Kupferphosphid in ganz bestimmter, näher angegebener Weise auf 1200°. Nach der Behandlung des Rk.-Prod. mit HNO_3 erhält man schöne, graue, prismatische Kristalle eines *Wolframphosphids* der Formel WP, D. = 8,5, beständig an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, verbrennt bei Rotglut zu Wolframsäure, beim Erhitzen im O-Strome zu gelbem Oxyd, wird von Cl bei Rotglut in Chlorphosphor und WCl_6 umgewandelt. H ist bei 900° ohne Einw., beim Erhitzen mit Cu auf 1200° erhält man Phosphorkupfer und W. Wäss. HF, gasförmige und wäss. HCl wirken nicht ein, w. HNO_3 wirkt langsam oxydierend, ein Gemisch von HNO_3 und HF löst die Verb. rasch wie Königswasser. Wäss. Alkalien sind ohne Einw., schm. Alkalien bilden Phosphat und Wolframat; $KHSO_4$ wirkt schwach ein, rasch dagegen das Gemisch von K_2CO_3 und KNO_3. *Dz.*

Ed. Defacqz. Über ein Arsenid und ein Chlorarsenid des Wolframs[2]). — Durch Einw. von trockenem Arsenwasserstoff bei 350° auf WCl_6 wurde das *Wolframarsenid*, WAs_2, erhalten, schwarze, kristallinische Substanz, unl. in W. und anderen Lösungsmitteln, $D.^{18}$ = 6,9, unveränderlich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, wird bei dunkler Rotglut leicht oxydiert unter Bildung von Wolframsäure und As_2O_3. H wirkt bis 350° nicht ein; bei 400 bis 450° aber erfolgt rasche Reduktion. Cl, O, S-Dampf und P reagieren leicht mit der Verb., HCl und HF sind auch in der Wärme ohne Einw., das Gemisch von HF und HNO_3 löst die Verb. rasch in der Kälte, mit w. Königswasser entsteht gelbe Wolframsäure. Warme H_2SO_4 wird unter Bildung von SO_2 red., wäss. Alkalien sind ohne Einw., mit schm. Alkali sowie mit $KNO_3 + K_2CO_3$ erfolgt lebhafte Zers. Beim Erhitzen mit Cu erfolgt Bildung von Arsenkupfer und W. — Bei der Einw. von flüssigem Arsenwasserstoff auf WCl_6 bei 60 bis 75° (im Rohre) entsteht *Wolframchlorarsenid*, W_2AsCl_9, kleine, schwarzblaue, sehr hygroskopische Kristalle, werden an der Luft und durch W. zers., unl. in CS_2, CCl_4, Terpentin, absolutem A., Ä. Säuren und wäss. Alkalien zers. die Verb. leicht. Schon sehr verd. kalte HNO_3 liefert eine farblose Lsg. und einen gelben Niederschlag von Wolframsäure. *Dz.*

K. A. Hofmann und W. Heidepriem. Eine Bröggeritanalyse[3]). — Der aus Raade bei Moos in Norwegen stammende *Bröggerit* enthielt 50,70 Proz. UO_2, 27,28 Proz. UO_3, 4,66 Proz. ThO_2, 4,27 Proz. Yttererden, 0,40 Proz. Fe_2O_3, 0,34 Proz. Wismutoxyd, 9,28 Proz. PbO, $D.^{15}$ 906, Härte $5^1/_2$. Das Mineral ist ein kompliziertes Salz der Uran-

[1]) Compt. rend. **132**, 32—35. — [2]) Daselbst, S. 138—140. — [3]) Ber. **34**, 914—915.

säure mit den Basen Uranoxydul, Thor- und anderen seltenen Erden und PbO. Dieses besteht hauptsächlich aus gewöhnlichem PbO und schätzungsweise aus etwa 1 Proz. des radioaktiven Metalloxyds. *Dz.*

J. Aloy. Untersuchungen über das Uran und seine Verbindungen[1]). — Über den wesentlichen Inhalt dieser Abhandlung wurde bereits berichtet[2]). *Dz.*

J. Aloy. Über die Darstellung des Urans[3]). — Zur Darst. des *Urans* wurde ein Gemisch von U_3O_8 und Zuckerkohle im elektrischen Ofen erhitzt. Mit einem Strome von 25 Amp. wurden nur geringe Ausbeuten erhalten, bessere bei 100 Amp. und 10 Min. Einwirkungszeit. Die besten Ausbeuten wurden mit 50 bis 60 Volt erhalten. Die Reduktion von U_3O_8 durch Mg erfolgt bei dunkler Rotglut und verläuft sehr heftig. Bei Anwendung von Al ist die Rk. besser regulierbar und verläuft bei heller Rotglut. Ziemlich reines Uran mit einem Gehalt von 96 bis 97 Proz. U wird erhalten, wenn man ein Gemisch von UO_2 und Zuckerkohle durch eine Goldschmidtsche Zündpille von Mg und BaO_2 in Rk. bringt. Die Rk. setzt sich rasch durch die ganze Masse fort, und das geschmolzene Metall sammelt sich am Boden des Tiegels. *Dz.*

J. Aloy. Über eine neue Methode der Bestimmung des Atomgewichts des Urans[4]). — Die bisher angegebenen Werte für das *Atomgewicht des Urans* schwanken zwischen 256,5 und 235,3. Vf. ermittelte das Atomgewicht nach der folgenden Methode: In reinem *Urannitrat*, $(NO_3)_2UO_2 \cdot 6\,H_2O$, dessen Reindarst. genau beschrieben wird, wird der N-Gehalt nach Dumas und der U-Gehalt als UO_2 bestimmt. Das Atomgewicht des U ergibt sich aus dem Verhältnis der beiden Zahlen mit großer Genauigkeit, da die Bestimmung des U als UO_2 sehr genau und das aus einer kleinen Menge Nitrat erhaltene Vol. N sehr groß ist. Bei Annahme des Atomgewichts des N = 14,04 ergab sich als mittlerer Wert für das Atomgewicht des U 239,4. *Dz.*

Edward F. Kern. Die quantitative Trennung und Bestimmung des Urans[5]). — Bei der Trennung des *Urans* von den Metallen der 5. und 6. Gruppe soll die Lsg. nicht mehr als 1 Tl. konz. HCl oder HNO_3 auf 50 Tle. der Lsg. enthalten. Die Trennung von den Metallen der 3. und 4. Gruppe erfolgt am besten durch gesättigte Lsgg. von Na_2CO_3 oder $(NH_4)_2CO_3$. Die *Trennung des Urans von Eisen* kann durch dreimalige Extraktion der salzsauren Lsg. (HCl mit D. 1,10) mit Ä. oder durch Fällung mit Na_2CO_3 und $^1/_4$stündiges Kochen der Fl. erfolgen, von den *Alkalien* und *Erdalkalien* durch Elektrolyse oder durch dreimalige Fällung mit NH_3 bei Ggw. von NH_4Cl oder durch Ammoniumphosphat bei Ggw. von Ammoniumacetat. Der durch NH_3 gefällte amorphe Niederschlag wird nach 20 Min. langem Kochen kristallinisch. Das Ammoniumuranat braucht vor dem Verglühen zu UO_2 oder U_3O_4 nicht vom Filter getrennt zu werden. Der Niederschlag von Uranylammonphosphat wird beim Kochen kristallinisch. Die Verb. $UO_2NH_4PO_4$ wird

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 24, 412—432. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 264, 613; 23, 368; 25, 344; Compt. rend. 122, 1541; JB. f. 1897, S. 898; f. 1899, S. 738, 739; f. 1900, S. 456; s. auch folgende Referate. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 25, 344—346. — [4]) Compt. rend. 132, 551—553. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. 23, 685—726.

durch Glühen bei Dunkelrotglut im Porzellantiegel in $(UO_2)_2P_2O_7$ übergeführt. Die schnellste Bestimmung des Urans besteht in der Reduktion der Sulfatlsg. mittels metallischen Zn und Titration mit $KMnO_4$ in einer CO_2-atm. Die Reduktion in salzsaurer Lsg. mit Zn, Al, Mg oder $SnCl_2$ ist für die Bestimmung des U nicht anwendbar. *Dz.*

Lily Gavit Kollock und Edgar F. Smith. Die Anwendung der elektrolytischen Methode beim Uran[1]). — Die elektrolytische Fällung des *Urans* aus der Lsg. des Sulfats, Nitrats und Acetats gibt befriedigende Resultate. Eisen und Chrom wirken störend bei der Elektrolyse der Acetatlsg.; auch die Ggw. von Ni und Co verhindert die elektrolytische *Bestimmung des Urans.* Dagegen läßt sich nach dieser Methode die *Trennung des Urans von Baryum, Calcium, Magnesium und Zink* durchführen. *Dz.*

J. Férée. Über das Uranamalgam und das pyrophore Uran[2]). — Das *Uranamalgam* war bisher nur schwierig zu erhalten, da es in feuchter Luft rasch oxydiert wird. Zur Darst. desselben wurde, ähnlich wie bei der Darst. der Amalgame des Cr und Mo, eine Uranchlorürlsg. elektrolysiert bei geringer Stromdichte und unter Benutzung eines Tondiaphragmas für die positive Elektrode. Beim Erhitzen im Vakuum auf 241 bis 242° verliert das Amalgam sämtliches Hg und es verbleibt *pyrophores Uran*, welches an der Luft unter lebhaftem Funkensprühen verbrennt. Der Verbrennungsrückstand ist in Königswasser l. und gibt mit K_4FeCy_6 den charakteristischen braunroten Niederschlag der Uransalze. *Dz.*

F. Mylius und R. Dietz. Uranylchlorid und Wasser[3]). — Das *Trihydrat des Uranylchlorids*, $UO_2Cl_2 + 3H_2O$, aus der Lsg. von Uransäure in HCl erhalten, bildet gelbgrüne, fluorescierende, doppelbrechende, schiefwinkelige Prismen, ll. in W., A. und Ä., an der Luft zerfließlich. 1 Gew.-Tl. braucht bei 18° nur 0,134 Gew.-Tle. W. zur Bildung einer gesättigten Lsg. Diese ist gelbgrün, viscos wie Öl, hat die D. 2,740; Glasstücke schwimmen darauf. Die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur zu. Beim Erwärmen der Kristalle auf über 100° entweicht H_2O und HCl und später Cl. Durch Hydrolyse entsteht neben HCl *Chloruransäure*, $HUO_3Cl + 2H_2O$, gelbe, kleine, platte Nadeln, an der Luft nicht zerfließlich, ll. in W., wl. in A. Blaues Lackmuspapier wird von der Lsg. kaum rot gefärbt, mit W. findet nur eine geringe Hydrolyse statt, aber das Cl wird mit $AgNO_3$ sogleich gefällt. Mit Ag_2O erhält man nach Filtration des AgCl eine gelbe Fl. von adstringierendem Geschmack, welche Eiweiß fällt und als eine übersättigte Lsg. der *Uransäure* zu betrachten ist. Bei 0° ist die Lsg. längere Zeit haltbar, bei Zimmertemperatur scheidet sich gelbe Uransäure von der Zus. $H_2UO_4 + H_2O$ aus. Für die drei Verbb. werden die Formeln $H_4UO_5 . 2HCl$, $H_4UO_5 . HCl$, H_4UO_5 vorgeschlagen. *Dz.*

J. Aloy. Über die Doppelchloride des Uranyls und der Alkalimetalle und das Chlorhydrat des Uranylchlorids[4]). — Die Doppelchloride des Uranyls und der Alkalimetalle, die bisher nur in wasserhaltigem

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **23**, 607—609. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **25**, 622—623. — [3]) Ber. **34**, 2774—2778. — [4]) Bull. soc. chim. [3] **25**, 153—155.

Zustande bekannt waren, wurden wasserfrei erhalten durch direkte Einw. der Dämpfe des Uranylchlorids auf KCl und NaCl. Nicht pyrophorisches UO_2 und hinter diesem das getrocknete Alkalichlorid wurden in Schiffchen in ein schwer schmelzbares Glasrohr gebracht und im Chlorstrom erhitzt. Die erhaltenen *Uranylalkalidoppelchloride*, $UO_2Cl_2 . 2KCl$ und $UO_2Cl_2 . 2NaCl$, sind von goldgelber Farbe, schm. bei Rotglut ohne Zers., sind ll. in W. und wäss. A. Die Erdalkalichloride vereinigen sich unter gleichen Umständen nicht mit UO_2Cl_2. — Eine bei 15° gesättigte salzsaure Lsg. des UO_2Cl_2 scheidet beim Abkühlen auf — 10° Kristalle von *Chlorwasserstoffuranylchlorid*, $UO_2Cl_2 . HCl, 2H_2O$ aus, die sehr unbeständig sind und an der Luft HCl-Dämpfe abgeben. *Dz.*

Oechsner de Coninck. Beitrag zur Kenntnis des Uranylsulfats[1]. — Vf. bestimmte die DD. von Lsgg. des *Uranylsulfats*, $(UO)_2SO_4 + 3H_2O$, in W. und in verd. H_2SO_4 (D. 1,168). Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Salz in 5 Tln. W. l. Die Lösungswärme beträgt bei 17,3° 5,5 cal. Es wurde auch der Brechungsindex wäss. Lsgg. bestimmt. *Dz.*

Oechsner de Coninck. Beitrag zur Kenntnis des Uransulfats[2]. — Es wurden die DD. der Lsgg. des *Uransulfats*, $USO_4 + 4H_2O$, in W., verd. H_2SO_4 (D. 1,14) und verd. HCl (D. 1,046) bestimmt. Die Verb. zers. sich bei Einw. von W. unter Bildung von basischen Salzen. Während Ebelmen dabei das Salz $SO_4U . UO + 2H_2O$ isolierte, gelang es Vf., die Verb. $2[SO_4U . UO] + UO + 4H_2O$ darzustellen, welche sich von dem Ebelmenschen Salz durch geringere Löslichkeit in Mineralsäuren, besonders in verd. H_2SO_4, unterscheidet. *Dz.*

Oechsner de Coninck. Beitrag zur Kenntnis des Urannitrats und Uransulfats[3]. — Wird reines *Urannitrat* 3 bis 4 Tage an trockener Luft liegen gelassen, so enthält es 3 Moll. Kristallwasser. Bei 100° verliert es in einigen Stunden 1 Mol. W.; wird das Salz vorher während 24 Stdn. über konz. H_2SO_4 aufbewahrt, so entweicht das 1 Mol. W. erst nach achtstündigem Erhitzen bei 100°. Das zweite Mol. W. verliert das Salz bei 100 bis 115°, das dritte bei 115 bis 130°. Bei 82 bis 83° beginnt das Salz zu schmelzen, bei 100 bis 105° ist es vollständig geschmolzen, bei 165° beginnt HNO_3 sich abzuspalten, aber erst bei 255° entweichen nitrose Dämpfe. Das zurückbleibende, orangefarbige *Uransesquioxyd*, U_2O_3, wird bei andauerndem Erhitzen auf Dunkelrotglut bleibend hellrot gefärbt. Das *rote Oxyd* hat die Formel U_2O_3 und ist wahrscheinlich eine polymere Modifikation des *orange gefärbten Oxyds*. Das rote Oxyd entsteht auch beim raschen Calcinieren des Nitrats. Vf. bestimmte auch die DD. von Lsgg. des Nitrats in HBr, ferner die spez. Wärme einer 10%igen wäss. Nitratlsg. und den Brechungsindex der 8-, 10- und 12%igen wäss. Nitratlsg. — Das reine *Uransulfat* enthält 3 Moll. Kristallwasser, verliert bei 100° etwa 1,5, bei 110 bis 115° noch 0,5 H_2O, oberhalb 175° das dritte Mol. W. Das Sulfat mit $1H_2O$ nimmt an feuchter Luft rasch $2H_2O$ auf. Bei Dunkelrotglut verliert das Sulfat zuerst das W., dann etwas SO_3, hierauf SO_2 und O, und es verbleibt orangefarbiges U_2O_3, gemischt mit etwas grünem U_3O_4. Bei raschem Erhitzen entsteht neben U_3O_4 auch schwarzes U_4O_5. *Dz.*

---

[1]) Belg. Acad. Bull. 1901, S. 349—351. — [2]) Daselbst, S. 483—485. — [3]) Daselbst, S. 222—226; vgl. JB. f. 1900, S. 456.

Oechsner de Coninck. Untersuchung des Urannitrats[1]). — Vf. bestimmte die DD. der Lsgg. von *Urannitrat* in HNO_3 (1,153 spez. Gew.) und H_2SO_4 (1,138 spez. Gew.), ferner die Löslichkeit in sehr reinem Methylalkohol. Bei 11° löst sich 1 Tl. des Nitrats in 23,5 Tln. Methylalkohol. Je mehr letzterer Aceton enthält, desto weniger löst er. 1 Tl. des Salzes löst sich in 16 Tln. Ä., in 18,4 Tln. Essigäther und in 5,3 Tln. konz. Ameisensäure. — Wird kristallisiertes Urannitrat rasch calciniert, so entsteht eine rote Modifikation des *Uransesquioxyds*, welches polymer dem orangen Oxyd zu sein scheint. Wird die rote Modifikation während 24 Stdn. auf dunkle Rotglut erhitzt, so entsteht teilweise ein braunes Oxyd. Auch bei lebhafter Rotglut entsteht kein grünes Oxyd. Die orange Modifikation des Uransesquioxyds, welche bei gelinder Calcination des Nitrats entsteht, geht bei andauerndem Erhitzen auf dunkle Rotglut teilweise in die rote Modifikation über. *Dz.*

Oechsner de Coninck und Camo. Elektrolyse des Urannitrats[2]). — Bei der Elektrolyse wäss. Lsgg. von *Urannitrat* wurde schwarzes, pyrophores Suboxyd erhalten, welches spontan in orangefarbiges $U_2O_3 . H_2O$ übergeht. Bei schwächeren Strömen wurden das gelbgrüne Hydrat $U_2O_3 . 2 H_2O$ und das Hydrat $U_2O_3 . H_2O$ erhalten, mit einem Strome von etwa 1 Amp. schwarzes U_4O_5 und ein violettes Hydrat desselben. Das Oxyd U_4O_5 ist sehr beständig und wird bei hoher Temperatur durch H zu dem Suboxyd UO red. In mit HNO_3 schwach angesäuerten Lsgg. findet bei der Elektrolyse keine Abscheidung statt. *Dz.*

F. Janda. Über das salpetersaure Uranyl[3]). — Vf. beschreibt die Darst. des *salpetersauren Uranyls* im großen. Die Analyse des reinsten, getrockneten Prod. führte zur Formel $UO_2(NO_3)_2 + 6 H_2O$. Die Methoden für die Untersuchung werden ausführlich dargelegt, ebenso wird die Verwendung des *Urannitrats* besprochen. *Dz.*

Volkmar Kohlschütter. Über Oxalouranoverbindungen[4]). — *Uranooxalat*, $U_2(C_2O_4)_4 + 12 H_2O$, grüne Würfel oder große, pyramidal abgeschlossene Prismen. *Saures Uranooxalat*, $U_2(C_2O_4)_4 . C_2O_4H_2 + 8 H_2O$, fast weißes Pulver. Durch Einw. von W. oder verd. Säuren entsteht das grüne Oxalat. — *Trioxalodiuranochlorid*, $U_2(C_2O_4)_3Cl_2 + 12 H_2O$, feine, zu Büscheln vereinigte Nädelchen, in frischem Zustande silberglänzend. Beim Erhitzen auf 100° färbt sich die Verb. rosa, dann entweicht HCl. Mit W. erfolgt Zers. unter Abspaltung von HCl. — *Trioxalodiuranosulfat*, $U_2(C_2O_4)_3SO_4 + 12 H_2O$, graugrüne, feine Nadeln, welche durch W. unter Abspaltung von H_2SO_4 zers. werden. Durch Einw. von überschüssiger verd. H_2SO_4 entsteht das *Oxalouranosulfat*, $U_2(C_2O_4)_2(SO_4)_2 + 6 H_2O$, dunkle, kiefergrüne, zu kugeligen Aggregraten ineinandergeschobene, tafelige Prismen, in W. oder verd. Säuren unl. — *Uranosulfat*, $U(SO_4)_2 + 4 H_2O$, fast weißes Pulver, vorübergehend l. in W., von dem es rasch zers. wird, ll. in verd. H_2SO_4 wahrscheinlich als *saures Sulfat*, $U_2(SO_4)_4 . SO_4H_2$. Aus der schwefelsauren Lsg. fällt durch konz. H_2SO_4 die Verb. $U(SO_4)_2 + 2 H_2O$. Beim Eindampfen der

[1]) Compt. rend. **132**, 90—91, 204. — [2]) Belg. Acad. Bull. 1901, S. 321—322. — [3]) Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. **49**, 325—328, 340—342. — [4]) Ber. **34**, 3619—3635.

Lsg. erhält man große, dunkelgrüne Kristalle von *Diuranosulfat*, $U_2(SO_4)_4 + 8 H_2O$, unl. in verd. H_2SO_4, wird durch W. langsam zers. *Kaliumuranosulfat*, $U(SO_4)_2 . K_2SO_4 + 2 H_2O$, schilfgrüne, silberglänzende, sehr dünne Schuppen, hexagonal, wird von kaltem W. zers. *Ammoniumuranosulfat*, $U(SO_4)_2 . 4 (NH_4)_2SO_4 + 2 H_2O$, tiefgrüne, harte, schön glänzende Pyramiden, in W. l. unter Zers. — *Tetraoxalouranosaures Kalium*, $U_2(C_2O_4)_4 . (C_2O_4)K_8 + 10 H_2O$, große, graue Rosetten hexagonaler Tafeln, ll. in W. — *Baryumsalz*, $U_2(C_2O_4)_4 . (C_2O_4)_4Ba_4 + 12 H_2O$, rotviolette Kristalle, werden bei 105° grün. — *Heptaoxalodiuranosaures Kalium*, $U_2(C_2O_4)_4 . (C_2O_4)_3K_6 + 8 H_2O$, große grüne Prismen. — *Pentaoxalouranosaures Kalium*, $U_2(C_2O_4)_4 . (C_2O_4)K_2 + 8 H_2O$, graugrüne Prismen. — Es werden die Analogien zwischen Uranooxalat und Thoroxalat besprochen. *Oxalothorchlorid*, $Th_2(C_2O_4)_3Cl_2 + 9 H_2O$, kugelige Aggregate dünner, tafeliger Prismen, werden beim Kochen mit W. zers. — Schließlich werden Angaben über die Einw. von Lsgg. von K_2CO_3, Na_2CO_3, Alkalisulfat, Na_2SO_3, Natriumarsenit auf Uranooxalat gemacht und einige Beobachtungen über die Farbe der beschriebenen Verbb. angegeben. *Dz.*

Hermann Itzig. Über einige komplexe Verbindungen der Uransäuren [1]. — *Uranyltartrat*, $UO_3 . C_4H_6O_6 . 3 H_2O$, durch Lösen von Uransäure in Weinsäure hergestellt, ist kein Salz, sondern eine kondensierte *Uranweinsäure*. Das Carboxylwasserstoffatom ist durch Alkali ersetzbar, ohne daß Fällung von Uranat eintritt. Die Konstitutionsformel ist: $HOOC.CH(OH).CH(OH).CO.O.UrO_2.OH$. Nach den Bestimmungen der spez. Drehung und der Molekularrotation vereinigen sich Weinsäure und Uransäure zu einem äußerst stark optisch-aktiven Komplex. Es liegt eine wahre komplexe Verb. vor, da aus K-Salzen kein Weinstein gefällt wird, $CaCl_2$ und $BaCl_2$ keine Niederschläge geben. Uransäure löst sich in sauren Tartraten zu einer klaren, gelben Fl., die im Lichte bald braungelb wird. Die Lsg. enthält das *Kaliumsalz* der Uranweinsäure, $UO_3 . C_4H_5O_6K$. Die Molekularrotation ist etwa achtmal so groß wie bei den einfachen, neutralen Salzen der Weinsäure. — *Uransäure und Äpfelsäure*. Die Lsg. von Uransäure in Äpfelsäure ist nicht kristallisierbar. Der trockenen, amorphen, gelben Substanz kommt die Formel $UO_3 . C_4H_6O_5$ zu. Auch hier liegt eine komplexe Verb. vor gemäß der Formel $HOOC.CH_2.CH(OH).CO.O.UO_2.OH$. Das *Natriumuranmalat*, $UO_3C_4H_5O_5Na + 2 H_2O$, ist eine gelbe, amorphe, in W. ll. Verb., der die Formel $Na.OOC.CH_2.CH(OH).CO.O.UrO_2.OH$ zukommt. *Dz.*

Zink. Cadmium. Indium.

L. Laband. Zur Verbreitung des Zinks im Pflanzenreich [2]. — Zunächst wird die diesbezügliche Literatur besprochen. Vf. untersuchte auf dem stark zinkhaltigen Boden von Scharley in Oberschlesien in der Nähe der Galmeigruben gewachsene Pflanzen. Dieselben wiesen kein verändertes Aussehen auf und enthielten, nach zwei verschiedenen Methoden übereinstimmend ermittelt, 0,202 Proz. *Zink*. *Dz.*

[1]) Ber. **34**, 3822—3827. — [2]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. **4**, 489—492.

James Swinburne in London. Behandlung von Schwefelerzen. [D. R.-P. Nr. 116863][1]). — Die zerkleinerten *Erze* werden unter Luftabschluß und unter Vermeidung des Zusammenbackens der Erze auf leichte Rotglut erhitzt und der Einw. von Cl-Gas ausgesetzt. Vorteilhaft wird auch das Erz, z. B. *Zinkblende*, unter Zusatz von schmelzbaren Chloriden erhitzt. *Gthr.*

Jules Léon Babé und Alexis Tricart in Paris. Verfahren zur Gewinnung von Zink aus zinkhaltigen Stoffen durch Destillation. [D. R.-P. Nr. 121801][2]). — *Zn-reiche Erze* werden mit Kohle und zur Beschleunigung der Dest. mit Soda in den Retorten vermischt und destilliert. *Zn-arme* Erze werden zunächst mit Soda und Kohle brikettiert und im Ofen auf *Zinkrauch* verarbeitet. Dieser wird von neuem mit wenig Soda und Kohle destilliert. *Gthr.*

Albert Gardner Clark in Cincinnati. Verfahren zur Gewinnung der Metalle aus oxydischen oder gerösteten sulfidischen zinkischen Mischerzen. [D. R.-P. Nr. 122207][3]). — Aus *Zn-reichen Mischerzen* wird zunächst das Zn aus mit basischem Futter versehenen Retorten abdestilliert, darauf wird der Rückstand im Schmelzofen zum Zwecke weiterer Reduktion in der bei Edelmetallerzen gebräuchlichen Weise weiter verarbeitet. *Gthr.*

Hugh Fitzalis Kirkpatrick-Picard in London. Verfahren zur Verhüttung von zusammengesetzten Schwefelerzen, insbesondere bleireichen Zinkerzen. [D. R.-P. Nr. 122663][4]). — Das zerkleinerte *Erz* wird auf Metalloxyde vorgeröstet und mit einer beim Erhitzen kokenden C-haltigen Substanz — vorteilhaft in Brikettform — bei hoher Temperatur in Retorten red. Hierbei wird Zn durch Dest. abgeschieden, während Pb und die übrigen Metalle in feiner Verteilung im Koks zurückgehalten und in geeigneter Weise gewonnen werden. *Gthr.*

G. de Bechi in Paris. Behandlung von Erzen, welche Kupfer, Zink und Blei in inniger Mischung enthalten. [D. R.-P. Nr. 119985[5]), Zusatz zum Patent Nr. 100242][6]). — Erzeugt man nach dem D. R.-P. Nr. 100242 *Zinkoxydhydrat* durch Fällen von Cu-freier $ZnCl_2$-Lauge mit Kalkmilch, so erhält man Cl-haltiges $Zn(OH)_2$. Um hieraus Cl zu entfernen, erhitzt man das $Zn(OH)_2$ auf Rotglut. Hierbei wird fast alles Cl in Form flüchtiger Chloride, von HCl und freiem Cl entfernt; die stark Zn-haltigen Dämpfe werden kondensiert; die erhaltene Zn-Lsg. geht in den Prozeß zurück. *Gthr.*

Georg Eschellmann in St. Petersburg. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink. [D. R.-P. Nr. 117067][7]). — Es hat sich als vorteilhaft herausgestellt, bei der elektrolytischen *Zinkextraktion*, abweichend von der üblichen Anordnung, die Kathode größer als die Anode zu gestalten und sie zu letzterer so anzuordnen, daß sie diese allseitig überragt. Hierdurch ergibt sich die erwünschte gleichmäßige Verteilung der Stromdichte auf die Kathode. *Gthr.*

Dr. Georg Eschellmann in St. Petersburg. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink. [D. R.-P. Nr. 124622][8]). —

---

[1]) Patentbl. 22, 96. — [2]) Daselbst, S. 1035. — [3]) Daselbst, S. 1036. — [4]) Daselbst, S. 1179. — [5]) Daselbst, S. 723. — [6]) Daselbst 19, 913; vgl. auch daselbst 21, 500. — [7]) Daselbst 22, 264. — [8]) Daselbst, S. 1554.

Zur Herbeiführung eines dichten *Zinkniederschlags* läßt man den Strom bei öfterer Wiederholung in der Zeiteinheit regelmäßig (symmetrisch) auf und ab schwanken, so zwar, daß er dabei immer über Null gespannt bleibt. *Gthr.*

Julius Nothmann in Kattowitz, O.-S. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink aus Zinkerzen und zinkhaltigen Abfällen. [D. R.-P. Nr. 118291] [1]). — Das zerkleinerte *Erz* wird im Elektrolysierbottich mit den Kathoden in direkte Berührung gebracht, wobei als Elektrolyt alkalische Laugen oder neutrale Salze, wie $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl, Na_2SO_4 usw., verwendet werden. Mit Ausnahme ungerösteter Blende lassen sich die Erze, sowohl Oxyde wie Carbonate, ohne weitere Vorbereitungen verarbeiten. *Gthr.*

Société des Piles Électriques in Paris. Verfahren der elektrolytischen Gewinnung von Zink und anderen Metallen mit Benutzung löslicher Metallanoden. [D. R.-P. Nr. 118676] [2]). — Man trennt die Anoden von den Kathoden durch zwei poröse Scheidewände, zwischen welchen durch Zu- und Abführen einer leitenden Fl. eine Strömung erzeugt wird. Dadurch wird die Vermischung der Salzlsgg. im Anoden- und Kathodenraum verhindert. *Gthr.*

T. Ericson-Aurén. Über die Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in sauren Lösungen [3]). — Einleitend wird die einschlägige Literatur eingehend besprochen. Die wesentlichen Ergebnisse der Untersuchung sind bereits früher [4]) mitgeteilt worden. *Dz.*

Percy H. Walker. Die volumetrische Bestimmung des Zinks [5]). — Zur *Bestimmung des Zinks* versetzt man die NH_4Cl enthaltende Zn-Lsg. mit einem großen Überschuß von NH_3 und Natriumphosphat. Die klare Lsg. wird nun mit so viel verd. Säure versetzt, daß die Fl. milchig getrübt wird. Man erhitzt nun auf 75°, neutralisiert vollständig durch tropfenweisen Säurezusatz, so daß ein eingeworfenes Lackmuspapier eben noch blau oder violett gefärbt erscheint und die Fl. nicht oder nur schwach nach NH_3 riecht. Das kristallinisch ausgefällte Zinkammoniumphosphat wird nach einigen Minuten filtriert, mit kaltem W. gewaschen, bis nur mehr Spuren von Chloriden im Waschwasser vorhanden sind, das Filter samt Niederschlag in das Fällungsgefäß zurückgebracht, mit einem bestimmten Überschuß einer gestellten H_2SO_4 versetzt und nach Zusatz von Methylorange der Säureüberschuß mit Alkali zurückgemessen. Gemäß der Gleichung $ZnNH_4PO_4 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + NH_4H_2PO_4$ entspricht 1 ccm n-H_2SO_4 = 32,7 mg Zn. Vor der Bestimmung des Zn können vorhandenes Mg, sowie auch Ca und Fe durch Zusatz von überschüssigem NH_3 und Natriumphosphat entfernt, im Filtrat hierauf durch Neutralisation das Zn gefällt werden. Mangan muß vorher, am besten durch HNO_3 und $KClO_3$, entfernt werden. *Dz.*

Peter Knaps. Bestimmung von Zink mit Jodlösung [6]). — Vor der Fällung des *Zinks* durch H_2S erzeugt man in der Lsg. einen Niederschlag von $BaSO_4$ (durch Zusatz von $BaCl_2$ und Na_2SO_4), fällt

[1]) Patentbl. 22, 494. — [2]) Daselbst, S. 521. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 27, 209—253. — [4]) Schwedische Akad. 22, Abt. II, Nr. 4; Zeitschr. anorg. Chem. 18, 83; JB. f. 1898, S. 241. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. 23, 468—470. — [6]) Chemikerzeit. 25, 539—540.

dann ZnS, vertreibt den überschüssigen H_2S, läßt erkalten, setzt einen Überschuß von Jodlsg. zu und titriert mit $Na_2S_2O_3$ in essigsaurer Lsg. *Dz.*

F. P. Treadwell. Zur Trennung des Zinks von Nickel (und Kobalt[1]). — Nach Cl. Zimmermann[2]) wird die *Trennung des Zinks vom Nickel* durch Fällung des ZnS aus der fast neutralen Lsg. unter Zusatz von überschüssigem NH_4CNS durch H_2S bei 70° durchgeführt. Das NH_4CNS wirkt hierbei hauptsächlich aussalzend. Darauf weist der Umstand hin, daß nach auf Veranlassung des Vfs. von G. H. Kramers durchgeführten Versuchen ebenso gute Resultate bei Ggw. von Salzen anderer starker Säuren, wie bei Verwendung von NH_4Cl und $(NH_4)_2SO_4$, erhalten werden. Auch bei Ggw. von KCl und K_2SO_4 ist die Abscheidung des Zn aus schwach saurer Lsg. ebenfalls quantitativ. *Dz.*

J. Flath. Bestimmung geringer Mengen Zink in Spateisenstein[3]). — 3 bis 5 g der Probe werden unter gelindem Erwärmen in HCl gelöst, mit etwa 150 bis 200 ccm W. verd. und mit NH_3 im geringen Überschuß versetzt. Der entstehende Niederschlag wird durch 15 ccm 96%iger Essigsäure wieder in Lsg. gebracht und in die Lsg. H_2S eingeleitet, wobei alles Zn, Pb, Cu, sowie 2 bis 4 Proz. Fe ausgefällt werden. Nach 5 bis 10 Min. wird filtriert, zweimal mit H_2S-haltigem W. gewaschen, in Königswasser gelöst, mit 10 ccm verd. H_2SO_4 (1 : 1) eingedampft, mit 100 ccm W. verd., aufgekocht und das Cu mit 10 bis 15 ccm 10%iger $Na_2S_2O_3$-Lsg. gefällt. Das Filtrat wird mit 5 ccm HNO_3 gekocht, unter vorherigem Zusatz von etwas Bromwasser das Fe doppelt mit NH_3 gefällt und im Filtrat das *Zink* durch Titration bestimmt. Das Verfahren gestattet, wenig Zn von viel Fe und von Mn rasch zu trennen und zu bestimmen. *Dz.*

Gilbert Rigg in Bryn Road, Swansea. Verfahren zur Gewinnung bzw. Abscheidung von Zinkoxyd und Zinkcarbonat aus Ammoniumcarbonat und Ammoniak enthaltenden Zinklösungen. [D. R.-P. Nr. 115972][4]). — Gelöstes ZnO und $ZnCO_3$ gewinnt man wieder durch Änderung der in der Lsg. befindlichen CO_2-Menge durch Vermehrung oder Wegnahme, während der Gehalt an NH_3 konstant gehalten wird. *Gthr.*

W. Herz. Über die Hydroxyde von Zink und Blei[5]). — Vf. hat früher[6]) gezeigt, daß Modifikationsänderungen bei festen anorganischen Verbb. recht häufig sind. Es gelang nun auch, beim *Zinkhydroxyd* eine Modifikationsänderung nachzuweisen. Die zur Lsg. des frisch gefällten $Zn(OH)_2$ verbrauchte Laugenmenge entspricht 6n-OH. Wird das aus einer $ZnSO_4$-Lsg. durch NH_3 gefällte $Zn(OH)_2$ abgesaugt und so lange mit W. gewaschen, bis im Waschwasser kein NH_3 mehr nachweisbar ist, hierauf im Vakuumexsiccator und zuletzt im Trockenschrank bei 60 bis 70° getrocknet, so geht das zuerst entstandene ll. $Zn(OH)_2$ allmählich in eine stabile, schwerer l. Form über. Beim *Bleihydroxyd* war keine Modifikationsänderung nachzuweisen. *Dz.*

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **26**, 104—107. — [2]) Ann. Chem. **199**, 3; **204**, 226; JB. f. 1879, S. 1051; f. 1880, S. 1179. — [3]) Chemikerzeit. **25**, 564—565. — [4]) Patentbl. **22**, 13. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. **28**, 474—476. — [6]) Daselbst **25**, 155; **27**, 390; **28**, 342; JB. f. 1900, S. 353, 401, 463 f.

W. Kurilow. Über die Einwirkung von Ammoniak und Kalihydrat auf Zinksalzlösungen[1]. — Zur Wiederauflösung der anfangs gebildeten Niederschläge in *Zink*salzlsgg. durch Zusatz von wäss. NH_3 bzw. KOH benötigt man um so mehr Moll. NH_3 bzw. KOH, je verdünnter die NH_3- bzw. KOH-Lsg. ist. Verdünntere als $^1/_{10}$ n-NH_3-Lsgg. lösen den Niederschlag überhaupt nicht mehr. Die aus $ZnSO_4$-Lsg. sich anfangs ausscheidende feste Phase ist SO_4-haltig. *Dz.*

W. Herz. Über die Einwirkung substituierter Ammoniakbasen auf Zinksalzlösungen und eine neue Methode zur quantitativen Zinkbestimmung[2]. — Die Rk. $ZnSO_4 + 2\,NH_2CH_3HOH = Zn(OH)_2 + (NH_3CH_3)_2SO_4$ verläuft innerhalb der Grenzen der Meßbarkeit im Sinne von links nach rechts der Gleichung zu Ende. Dies stimmt gut überein mit der die stärkere Basizität des *Methylamins* gegenüber dem NH_3 anzeigenden hohen Dissoziationskonstanten. Der zuerst gefällte Niederschlag von $Zn(OH)_2$ löst sich infolge der Bildung von komplexen Ionen wieder auf. Bei der ebenfalls vollständig verlaufenden Rk. mit *Dimethylamin* entstehen keine Komplexionen, so daß das $Zn(OH)_2$ auch in einem Überschusse von Dimethylamin unl. ist. Bei der quantitativen *Bestimmung des Zinks* wird mit wäss. Dimethylaminlsg. gefällt, nach 2 Stdn. filtriert, der Niederschlag gewaschen, getrocknet, getrennt vom Filter unter Zusatz der Filterasche verglüht. Das Dimethylamin kann aus dem Filtrat durch Dest. mit NaOH regeneriert werden. *Dz.*

Heinrich Brandhorst in Rybnikerhammer b. Rybnik, O.-S. Verfahren zur Herstellung einer Zinkoxyd enthaltenden Deckfarbe. [D. R.-P. Nr. 123402][3]. — Aus einer neutralen Zinksalzlsg. wird *basisches Zinksalz* gefällt und dieses durch Hitze zerlegt. *Gthr.*

Dr. Friedrich Kaeppel in Mannheim. Verfahren zur Gewinnung technisch reiner Chlorzinklösungen aus mit Kochsalz verunreinigten Chlorzinklaugen. [D. R.-P. Nr. 124406][4]. — Mit NaCl verunreinigte *Chlorzinklaugen* werden auf technisch reine $ZnCl_2$-Lsgg. verarbeitet, indem das NaCl durch HCl in Gasform oder in Form von konz. wäss. Säure verdrängt und diese durch Zn-Zusatz in $ZnCl_2$ übergeführt wird. *Gthr.*

Oskar Julian Steinhart, Julius Leonard Fox Vogel und Henry Ernest Fry in London. Verfahren zur Entwässerung von Zinkchlorid. [D. R.-P. Nr. 120970][5]. — $ZnCl_2$, das durch Erhitzen entwässert ist, ohne daß Zers. in HCl und ZnO eintritt, wird im Vakuum bis zu seinem Smp. erhitzt. Aus dem entwässerten Material lassen sich Zn und Cl auf feuerflüssigem Wege elektrolytisch darstellen, ohne daß Bildung von Knallgas eintritt. *Gthr.*

W. N. Stull. Beiträge zur Kenntnis reversibler Reaktionen[6]. — In dieser vorläufigen Mitteilung wird zuerst die Fällung von Zn in salzsaurer Lsg. durch H_2S untersucht. Nach $7^1/_2$ Stdn. ist noch nicht alles ausgefällt. In schwefelsaurer Lsg. ist der Verlauf ein ähnlicher. Wenn man die Lsgg. nach der Beendigung des Gaseinleitens noch stehen

[1]) Bull. Acad. St. Pétersbourg 1901, Nr. 1, S. 95—103. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 26, 90—93; vgl. JB. f. 1900, S. 463. — [3]) Patentbl. 22, 1423. — [4]) Daselbst, S. 1472. — [5]) Daselbst, S. 854. — [6]) Amer. Chem. Soc. J. 23, 508—514.

läßt, so findet eine Fortsetzung der Rk. statt, bis nach einigen Stunden Gleichgewicht eintritt. Rührung und Temperatur haben auf den Verlauf nur geringen Einfluß. Cd verhält sich in saurer Lsg. dem Zn so ähnlich, daß die Möglichkeit einer Trennung beider Metalle durch H_2S in salzsaurer Lsg. bezweifelt werden muß. In schwefelsaurer Lsg. läßt sich Cd schnell und vollständig fällen. Das Intervall, in welchem sich Zn und Cd in schwefelsaurer Lsg. vollkommen trennen lassen, beträgt 17 bis 85 Proz., bei Zimmertemperatur wahrscheinlich noch mehr. *Ba.*

Henri Maurice Taquet in Argenteuil, Frankreich. Verfahren zur Verarbeitung von Zinksulfatlaugen. [D. R.-P. Nr. 124847][1]. — Die *$ZnSO_4$-Lauge* wird unvollständig durch Erdalkalichlorid zers., wobei Erdalkalisulfat ausfällt, während ein Teil des $ZnSO_4$ in Lsg. bleibt. Man trennt den Niederschlag von der Lsg., behandelt diese mit CaO, BaO oder SrO und filtriert den Niederschlag ab. Die Rkk. werden durch folgende Gleichungen veranschaulicht: 1. $4\,ZnSO_4 + 3\,CaCl_2 = 3\,CaSO_4 + 3\,ZnCl_2 + ZnSO_4$; 2. $ZnSO_4 + 3\,ZnCl_2 + 4\,CaO = 3\,CaCl_2 + CaSO_4 . 4\,ZnO$. Die *Erdalkalisulfat-Zinkoxydverb.* stellt ein künstliches Zn-Mineral dar, das im Zn-Ofen mit überschüssiger Kohle metallisches Zn liefert, während der Rückstand aus S-Verbb. der Erdalkalien besteht, die bei der Darst. von ZnS, Lithopone und ähnlichen Farbstoffen zum Ausfällen der betreffenden Zn-haltigen Lsgg. verwendet werden können. *Gthr.*

A. Livache. Über den Ersatz des Bleiweißes durch Zinkweiß in der Ölmalerei[2]. — Die schlechteren Resultate, die bei Ersatz des *Bleiweißes* durch *Zinkweiß* erhalten werden, hat Vf. aufzuklären versucht. Es werden ferner Vorschriften angegeben, nach welchen mit Zinkweiß ebenso gute Resultate erhalten werden. *Dz.*

Henri Gautier. Über die Legierungen des Strontiums mit Zink und Cadmium[3]. — Man erhitzt in einem Eisentiegel 100 g Na mit 200 g eines Gemenges gleicher Teile $SrCl_2$ und $ZnCl_2$ eine Stunde lang auf Rotglut. Es entsteht eine Legierung von Na, Zn und Sr, die durch absoluten A. von Na befreit wird. Das zurückbleibende Pulver enthält nach dem Trocknen im H-Strom und Waschen mit Ä. eine *Strontiumzinklegierung* mit 12 bis 14 Proz. Sr. Die Ausbeuten waren schlecht und konnten erhöht werden bei Verwendung von 50 g Na, 200 g SrJ_2 und 100 g Zn. Das Prod. enthielt 18 Proz. Sr und Spuren von Na. Versuche, aus der SrZn-Legierung das Zn abzudestillieren, führten wegen der gleichzeitigen Verflüchtigung des Sr zu keinem Resultat. Die in analoger Weise hergestellte *Strontiumcadmiumlegierung* mit 18 bis 20 Proz. Sr kann durch Erhitzen im Vakuum bis auf 45 Proz. Sr angereichert werden. Diese Legierung verliert an der Luft bald ihren metallischen Glanz, zers. W. schnell, wobei ein Rückstand von Cd-Pulver hinterbleibt. Im Sauerstoff tritt langsame Verbrennung ein, lebhaft ist die Rk. mit geschmolzenem oder sd. Schwefel unter Feuererscheinung und Bildung der Sulfide. Phosphordampf reagiert langsam bei Rotglut,

---

[1] Patentbl. 22, 1554. — [2] Compt. rend. 132, 1230—1232. — [3] Daselbst 133, 1005—1008.

Chlor und Jod lebhaft schon bei niedriger Temperatur. Bei Dunkelrotglut wird H unter Bildung des *Strontiumhydrürs*, SrH_2, absorbiert. *Dz.*

Edmund H. Miller und Robert W. Page. Die quantitative Bestimmung des Cadmiums[1]. — Von den Methoden zur *quantitativen Bestimmung des Cadmiums* wurden die elektrolytische, die Carbonat- und die Phosphatmethode verglichen. Die elektrolytische Bestimmung des Cd gibt zufriedenstellende Resultate, wenn man einen großen Überschuß an KCN vermeidet, und wenn andere Salze nicht zugegen sind. Die Carbonatmethode ist mühsam und ungenau. Die Phosphatmethode von Austin[2]) ist wenig zufriedenstellend. *Cadmiumammoniumphosphat* enthält *ein* Mol. Kristallw. und kann unzers. bei 100 bis 103° getrocknet werden. Bei der Phosphatmethode sind *Asbest*filter zu vermeiden wegen ihrer teilweisen Löslichkeit in Ammoniumphosphat und in HNO_3. Mit großer Genauigkeit kann man Cd bestimmen durch Fällung in neutraler Lsg. mit einem großen Überschuß von $(NH_4)_2HPO_4$; man läßt über Nacht stehen, wägt auf gewogenem Filter oder führt in Pyrophosphat über. *Dz.*

S. Tanatar. Cadmiumquadrantoxyd[3]). — Das *Cadmiumsuboxyd*, Cd_4O, wird erhalten, wenn man Cadmiumoxalat bei möglichst niedriger Temperatur im raschen CO_2-Strom zers. Schön grünes, amorphes Pulver, D. 8,207 bis 8,177, beständig in trockener Luft, W. wirkt sehr langsam in der Kälte ein. Bei der Behandlung mit Säuren und NH_3 entsteht sich lösendes CdO und metallisches Cd. Die Zers. des Cd_4O in Oxyd und Metall erfolgt mit einem Wärmeverbrauch von fast 7 Cal. Beim Erhitzen an der Luft geht es unter Erglühen in Oxyd über, durch HNO_3 wird es momentan unter Entw. von Stickoxyden oxydiert. Cd_4O red. Fehlingsche Lsg. beim Kochen, sowie $KMnO_4$-Lsg. Beim Erhitzen im CO_2-Strom bildet sich ein gelbbraunes Pulver, welches wahrscheinlich aus einem Gemenge von Cd und CdO besteht. *Dz.*

B. Neumann und E. Wittich. Natürliches Cadmiumoxyd[4]). — Bisher war von natürlich vorkommenden Cadmiummineralien nur der Greenockit, CdS, bekannt. Vff. fanden auf Stücken von Galmei aus den Zinkerzlagern von Monte Poni, Sardinien, einen schwarzbraunen Überzug von chemisch reinem *Cadmiumoxyd*, der teils amorph, teils kristallinisch war. Die Kristalle wurden näher untersucht; sie gehören dem regulären System an, haben die Härte 3, die D. 6,15. *Dz.*

L. Benoist. Methode der Bestimmung der Atomgewichte, beruhend auf dem Gesetze der Durchlässigkeit eines Stoffes für die X-Strahlen; Atomgewicht des Indiums[5]). — Die vom Vf. früher angegebenen Gesetze der Durchlässigkeit eines Stoffes für die X-Strahlen bilden die Grundlage einer neuen Methode zur direkten Bestimmung oder zur Bestätigung der *Atomgeww.*, welche in gewisser Hinsicht genauer ist als die auf dem Dulong-Petitschen Gesetze über die spez. Wärme der Elemente beruhende Methode. Die äquivalente Durchlässigkeit eines einfachen Stoffes, die sich genau bestimmen läßt, bildet eine physikalisch-chemische, mit dem Atomgew. in Beziehung stehende Konstante. Die

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 28, 233—241. — [2]) Daselbst 22, 207; JB. f. 1899, S. 601. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 27, 432—436. — [4]) Chemikerzeit. 25, 561—562. — [5]) Compt. rend. 132, 772—774.

neue Methode wurde zur Feststellung des Atomgew. des *Indiums* angewendet, die Arbeitsweise und Berechnung näher erläutert. In Übereinstimmung mit Chabrié und Rengade[1]) wurde das Atomgew. des Indiums zu 113,4 bestimmt. *Dz.*

P. Kley. Zum Nachweis des Indiums[2]). — Zum Nachweis des *Indiums* eignet sich das *Doppelchlorid von Indiumchlorid und Rubidiumchlorid*. Die Lsg. des Hydroxyds in starker HCl wird mit einem Körnchen RbCl versetzt. Es entstehen farblose Oktaëder, welche lebhaft polarisieren und sich als komplexe rhombische Kristalle erweisen. Die Kristalle messen 10 bis 70 μ; die Grenze der Rk. liegt bei 0,00024 mg. Bei Verwendung von CsCl liegt die Grenze bei 0,00002 g, doch sind die Kristalle dann schwierig zu erkennen. Auch NH_4Cl gibt Doppelsalze mit Indiumchlorid. Die von A. C. Huysse[3]) angegebenen Rkk. auf In werden näher besprochen. *Dz.*

Carl Renz. Über Indium[4]). — *Quantitative Bestimmung des Indiums*. Ähnlich wie Herz[5]) bei der Bestimmung des Zn, Mg, Cu, fällt Vf. mit *Dimethylamin* das Hydroxyd, filtriert, wäscht, trocknet und verascht getrennt Niederschlag und Filter. Die Ausfällung erfolgt vorteilhaft in der Hitze. *Indiumsaure Salze*. Von den indiumsauren Salzen, die sich von einer Metasäure InO.OH ableiten, wurde das *Magnesiumindat*, $M(O.OIn)_2 + 3H_2O$, dargestellt; weißes, in W. unl. Pulver. Durch Fällung der wäss. Lsg. eines In-Salzes mit Ammoniummolybdat entsteht das in W. unl. *Indiummolybdat*, $In_2(M_5O_4)_3 + 2H_2O$. Durch Erhitzen von berechneten Mengen von In-Sulfat und Baryumplatincyanür in wäss. Lsg. erhält man nach Filtration des $BaSO_4$ beim Eindampfen weiße, kristallinische Blättchen von *Indiumplatincyanür*, $In_2(Pt[CN]_4)_3$, mit wahrscheinlich $2H_2O$. *Dz.*

C. Chabrié und E. Rengade. Beitrag zum Studium des Indiums[6]). — Die Bildung der Alkaliindiumalaune führt nach einer früheren[7]) Mitteilung zu der Zugehörigkeit des *Indiums* zu den Sesquioxyde liefernden Metallen. Wird eine verd. Lsg. von *Indiumcäsiumalaun* längere Zeit unter Erneuerung des verdampfenden W. zum Kochen erhitzt, so scheidet sich mehr als die Hälfte des gelösten In als Hydroxyd aus, welches frei von Cä und H_2SO_4 ist. Beim Kochen einer verd. Lsg. des *Rubidiumalauns* scheidet sich fast das ganze In ab; der Niederschlag enthält aber Rb und H_2SO_4. Die Zus. des Rb-Alauns entspricht nach der Analyse der Formel $Rb_2SO_4 + In_2(SO_4)_3 + 24H_2O$. Das Salz ist leichter l. als der InCs-Alaun; 100 Tle. W. lösen 44,28 Tle. des Salzes bei 15°. Das *Indiumacetylacetonat* hat nach der kryosk. Untersuchung die Zus. $[(CH_3.CO)_2=CH]_3In'''$, was ebenfalls für die Dreiwertigkeit des In spricht. Dadurch nähert sich das In noch mehr den Metallen der Sesquioxyde und besonders dem Al. Durch direkte Verb. mit Hg wurde ein *Indiumamalgam* erhalten, wodurch sich das Metall wieder dem Zn nähert. *Dz.*

---

[1]) Vgl. die folgenden Referate. — [2]) Chemikerzeit. 25, 563. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 39, 9; JB. f. 1900, S. 358. — [4]) Ber. 34, 2763—2765. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. 26, 90, 347; 27, 310; dieser JB., S. 499. — [6]) Compt. rend. 132, 472—475; Bull. soc. chim. [3] 25, 566—572. — [7]) Compt. rend. 131, 1300; JB. f. 1900, S. 466.

Blei.

Dr. Salomon Ganelin in Berlin. Verfahren zum Aufschließen von natürlichen oder vorbereiteten oxydischen Erzen u. dgl., insbesondere von blei- und silberhaltigen Erzen. [D. R.-P. Nr. 124846][1]). — Nach dem Verfahren des D. R.-P. Nr. 97943[2]) können *S-haltige Pb-* und *Ag-Erze* durch Eintragen in geschmolzene Halogensalze, z. B. des Zn, Cd, Mn, Al, Mg, aufgeschlossen werden, wobei Pb und Ag sich mit dem Cl des Chlorids unter Austausch des S verbinden. Das FeS wird hierbei zum Teil mitgelöst. Nach dem vorliegenden Patent können auch *oxydische* Erze mit Hilfe einer solchen Chloridschmelze aufgeschlossen werden, doch wird hierbei vorhandenes Fe nicht aufgelöst. *Gthr.*

Antonin Germot in Asnières bei Paris. Verfahren zur Gewinnung von reinem Blei und reinem Silber aus silberhaltigem Bleiglanz durch Scheidung vermittelst Einblasens von Luft in den geschmolzenen Bleiglanz in einen silberhaltigen und einen silberfreien Teil. [D. R.-P. Nr. 120028][3]). — In den geschmolzenen *Ag-haltigen Bleiglanz* wird vom Boden des Tiegels aus Luft eingeleitet, die den S zu SO_2 verbrennt, welch letztere eine große Menge PbS mit fortreißt. Es sublimiert daher ein schwarzes Pulver von PbS über, das Ag-frei ist und sich unmittelbar auf Pb verarbeiten läßt. Alles Ag befindet sich in dem im Tiegel verbliebenen Teil des Bleiglanzes. *Gthr.*

Ivar Moltke-Hansen. Über die elektrolytische Trennung des Bleis vom Mangan[4]). — Der Vf. hat die elektrolytische Abscheidung des *Bleis* als PbO_2 bei Ggw. von *Mangan* in salpetersaurer Lsg. nachgeprüft und gefunden, daß man folgende Bedingungen einhalten muß, wenn der Pb-Gehalt richtig gefunden werden soll. Wenn Mn 0,03 g nicht übersteigt, soll der Elektrolyt bei 150 ccm Gesamtfl. einen Gehalt von 18 Proz. reiner HNO_3 aufweisen, die Analyse soll bei 70° unter Anwendung einer Anodenoberfläche von 120 qcm bei 2 Amp. begonnen werden und ist in 35 bis 40 Min. beendet, wobei die Temperatur auf 60 bis 55° sinkt. Ist bis 0,04 g Mn auf 150 ccm Fl. vorhanden, so bleiben die Verhältnisse im allgemeinen dieselben, doch kann vorteilhaft die Stromstärke 2 bis 2,5 Amp. betragen, und entweder ist die Konz. der HNO_3 zu erhöhen, oder bei gleicher Konz. derselben wie oben hat man, falls sich Flocken von Manganoxyden ausscheiden, ein wenig Oxalsäure zuzusetzen, welche gegen Ende der Elektrolyse oxydiert wird. Jedoch darf in allen Fällen der Pb-Gehalt der Lsg. gegen Mn nie unter das Verhältnis 2:1 sinken. *Ltm.*

S. Tanatar. Über Bleisuboxyd[5]). — Es war bisher nicht entschieden, ob bei der Zers. von Bleioxalat durch Erhitzung bis zum Smp. des Bleis wirklich *Bleisuboxyd* oder ein Gemenge von Blei und Bleioxyd entsteht. Vf. hat die Frage endgültig gelöst. Er hat einmal die Rk. in einer CO_2-Atm. bei möglichst niedriger Temperatur durchgeführt und hat ein grauschwarzes Pulver erhalten, das andere Mal hat er höhere Temperatur angewendet und hat ein graugrünes Prod. gewonnen. Gegen

[1]) Patentbl. 22, 1554. — [2]) Daselbst 19, 558. — [3]) Daselbst 22, 758. — [4]) Chemikerzeit. 25, 393—394. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. 27, 304—307.

Säuren und Basen verhalten sich beide Körper gleich, indem Bleioxyd gelöst und Blei zurückgelassen wird. Wenn nun auch das grauschwarze Prod. die für Pb_2O stimmenden Zahlen ergeben hat, so hat doch erst die Wärmetönung der Umsetzung mit Essigsäure ergeben, daß wirklich Bleisuboxyd vorliegt, da hier erst Zerfall von Pb_2O in PbO und Pb und dann Lsg. des PbO eintritt, während bei einem Gemenge nur PbO in Lsg. geht. Es werden bei Zers. des Pb_2O in PbO und Pb 5,452 Cal. verbraucht. Außerdem hat das Suboxyd die D^{18} 8,342, während das Gemisch die $D.^{18}$ 9,973 bis 9,979, berechnet als Mittel der DD. von Pb und PbO 10,30, besitzt. *Ltm.*

Ambrose George Fell in New York. Verfahren zur Gewinnung von Bleioxyd aus Bleiglanz und anderen geschwefelten Bleierzen. [D. R.-P. Nr. 123222][1]. — Das *Bleierz* wird zwecks Bildung von basischem $PbSO_4$ mit PbO unter Luftzutritt erhitzt, um sodann durch Ätzalkalien in der Hitze in Bleioxyde übergeführt zu werden. Durch Behandeln des Reaktionsprod. mit W. wird Alkalisulfat gelöst; die Bleioxyde bleiben zurück und werden in heißen Ätzalkalilaugen gelöst. Diese Lsg. wird heiß mit metallischem, zweckmäßig schwammigem Pb zu PbO red., welches auskristallisiert. *Gthr.*

M. Stoermer. Über die Flüchtigkeit des Bleioxyds[2]. — Beim Einfritten von *Bleigläsern* im oxydierenden Feuer verflüchtigt sich ein Teil des *Bleies*, und zwar um so mehr, je reicher das Glas an PbO ist. Im reduzierenden Feuer wird noch mehr Pb verflüchtigt. Die fertigen Bleigläser bleiben im oxydierenden Feuer unverändert, im reduzierenden dagegen entsteht durch Reduktion des Bleisilikats zu Pb ein Verlust an Pb. Es ist somit nicht Bleisilikat, welches verflüchtigt wird, sondern beim Einfritten PbO und im reduzierenden Feuer metallisches Pb. Man muß also bei Herstellung von Bleiglasuren rauchendes, also reduzierendes Feuer sorgfältig vermeiden, weil sonst die Glasur bleiärmer und erst bei höherer Temperatur blank wird. *Ltm.*

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron in Griesheim a. M. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Bleisuperoxyd. [D. R.-P. Nr. 124512][3]. — In Lsgg. des Chlorids eines Leichtmetalles oder anderer Halogensalze desselben werden Bleiglätte, Mennige u. dgl. suspendiert und die Lsgg. elektrolysiert. Das *Bleisuperoxyd* wird als außerordentlich fein verteiltes schwarzbraunes Pulver gewonnen. *Gthr.*

Max Liebig jr. Zur volumetrischen Bestimmung des Bleisuperoxyds in der Mennige[4]. — Vf. gibt eine einfache titrimetrische Bestimmungsmethode des PbO_2 in *Mennige.* 0,5 g fein gebeutelte Substanz werden mit 25 ccm $^1/_{10}$ n-$Na_2S_2O_3$ und 10 ccm einer $30^0/_0$igen Essigsäure gelöst. Dann gibt man 10 ccm KJ-Lsg. (1 : 10) und 2 bis 3 ccm Jodzinkstärke hinzu und titriert mit $^1/_{10}$ n-Jodlsg. zurück. Der Endpunkt der Rk. ist dadurch zu erkennen, daß das gelbe PbJ_2 durch Bildung von Jodstärke plötzlich schmutzig dunkelgelb wird. Die verbrauchte Zahl ccm Jodlsg., mit 239 multipliziert (Mol.-Gew. von PbO_2), gibt den Prozentgehalt der Mennige an PbO_2. *Ltm.*

---

[1]) Patentbl. **22**, 1350. — [2]) Chemikerzeit. **25**, 818. — [3]) Patentbl. **22**, 1544. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. **14**, 828 (1901).

Carl L. von Ende. Über das Verhalten der Bleisalze in Lösungen [1]). — Vf. hat das Prinzip der Löslichkeitsbeeinflussung sowohl durch gleichionige als verschiedenionige (HNO_3 und KNO_3) Stoffe angewendet und derart durch Löslichkeitsbestimmungen den Grad und die Art der Dissoziation von *Bleichlorid*, *Bleibromid* und *Bleijodid* bei 25° bestimmt. Es hat sich dabei gezeigt, daß stufenweise Dissoziation nach $PbCl_2 \rightleftarrows PbCl^{\cdot} + Cl'$ und $PbCl^{\cdot} \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot} + Cl'$ stattfindet, wobei in der ersten Phase stärkere Dissoziation von dem Grade eines binären, einwertigen Salzes wie KCl eintritt als in der zweiten. Hieraus erklärt sich auch das beobachtete tiefe Löslichkeitsminimum. Bis zu mittleren Konzz. der hinzugefügten HCl und KCl stimmt die Berechnung mit den gefundenen Löslichkeitswerten des $PbCl_2$ überein, dann steigt aber die Löslichkeit bei größeren Konzz. von HCl und KCl stark an, indem sich die komplexen Salze H_2PbCl_4, dissoziiert in $H^{\cdot}$ und $PbCl_4''$ und K_2PbCl_4, dissoziiert in $K^{\cdot}$ und $PbCl_4''$, bilden. Es entsteht viel mehr von dem komplexen Salze als von der komplexen Säure, da KCl in höheren Konzz. bedeutend stärker dissoziiert ist als HCl. Hydrolytische Spaltung tritt nur ganz minimal ein und kann vernachlässigt werden. Bei Zusatz ionenfremder Elektrolyte in nicht zu großer Menge tritt beträchtliche Erhöhung der Löslichkeit ein, da offenbar Bleiionen verbraucht werden zur Bildung einwertiger Ionen wie $PbNO_3^{\cdot}$, die dann komplexen Bleisalzen angehören würden. Am stärksten ist die Löslichkeitszunahme beim PbJ_2, am geringsten beim $PbCl_2$. Vf. hat nur nicht feststellen können, aus welchem Grunde die Löslichkeitszunahme von $PbBr_2$ und PbJ_2 nicht gleichen Schritt mit der Menge der zugefügten HNO_3 hält. *Ltm.*

Viktor Lenher. Die Sulfochloride des Bleis [2]). — *Bleichlorosulfid* und *Bleibromosulfid* entstehen leicht durch Einw. von H_2S auf Lsgg. von $PbCl_2$ und $PbBr_2$ in HCl und HBr. Die Jodverb. wird schwieriger erhalten, und zwar durch Einw. von H_2S auf eine Lsg. von PbJ_2 in KJ oder mittels Vermischung einer wäss. H_2S-Lsg. mit einer Lsg. von PbJ_2 in konz. HJ. Bleichloro(bromo-)sulfid hat die Zus. $PbS.PbCl_2(Br_2)$, *Bleijodosulfid* $PbS.4PbJ_2$. Vf. geht näher auf die Entstehungsbedingungen dieser Verbb. ein; zu ihrer Bildung bedarf es eines bestimmten Verhältnisses zwischen dem in der betreffenden Halogenwasserstoffsäure gelösten H_2S und dem Halogenblei. *Kp.*

Jules Auguste de la Fontaine in Brüssel. Verfahren zur Herstellung von Bleiweiß unter Benutzung einer rotierenden Trommel. [D. R.-P. Nr. 117038] [3]). — Läßt man die Einw. von Essigsäure, Wasserdampf und CO_2 auf *Bleiglätte* in rotierenden Trommeln (Kugelmühlen) vor sich gehen, so ist der Prozeß, der bisher 120 Stunden benötigte, in 2 Stunden zu Ende zu führen. *Gthr.*

George von Reinolts in London. Verfahren zur Herstellung eines Bleiweißersatzes. [D. R.-P. Nr. 117149] [4]). — Als *Bleiweißersatz* soll eine aus *basisch kohlensaurem Blei*, *schwefelsaurem Blei*, ZnO, $CaSO_4$ und $CaCO_3$ — ev. unter Fortlassung der zwei letzten Stoffe — bestehende Mischung dienen. *Gthr.*

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **26**, 129—166. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **23**, 680—682. — [3]) Patentbl. **22**, 196. — [4]) Daselbst, S. 231.

Willenz. Ein Ersatz für Bleiweiß[1]). — Als Ersatz für *Bleiweiß* hat sich ein auf nassem Wege hergestelltes $PbSO_4$, das sogenannte Mühlhausener Weiß, nicht bewährt. Dagegen ist ein vorzüglicher Ersatz ein auf trockenem Wege durch Oxydation von PbS erhaltenes, ganz amorphes $PbSO_4$, welches Macdonald zuerst darstellte. Es hat die gleiche Deckkraft und Trockenfähigkeit wie Bleiweiß, ist aber im Gegensatz zu letzterem in allen in Betracht kommenden Fll. unl.; so wurde keine Spur von Pb an reines W., an mit CO_2 gesättigtes W., an n-NaOH, 1%ige HCl, 5%ige Essigsäure, 5%ige Milchsäure, an die Stutzersche Verdauungsfl., endlich an eine Lösung, die dieselben Salze wie der menschliche Schweiß enthält, abgegeben. Auch ist $PbSO_4$ gegen H_2S, im Gegensatz zu Bleiweiß, vollkommen unempfindlich. *Ltm.*

T. E. Thorpe u. Charles Simmonds. Bleisilikate in Beziehung zur Keramik[2]). — Es ist bekannt, daß bleihaltige Glasuren an Töpfen leicht Blei an die in den Geschirren gekochten Speisen abgeben und Vergiftungen bewirken. Man hat deshalb an Stelle der zur Glasur früher verwendeten Bleioxyde und -carbonate vorgeschlagen, Silikate und Borosilikate zu verwenden. Aber auch diese Salze sind nicht gleich in ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Lsgg. Vielmehr hängt die Widerstandfähigkeit ab von dem Verhältnis der sauren zu den basischen Bestandteilen. Ersetzt man 1 Mol. Al_2O_3 durch 1 Mol. PbO, so darf das erwähnte Verhältnis nicht über 2 steigen, ersetzt man dagegen Al_2O_3 durch 3 PbO, so darf es nicht über 3 steigen. Schließlich untersucht Vf. noch eine Reihe von Bleisilikaten auf ihr Verhalten zu verd. HCl (0,25 Proz.) und beschreibt die für die erhaltenen Lsgg. angewendete Pb-Bestimmungsmethode. *Ltm.*

Rudolf Hefelmann. Emaillierte Kochgeschirre und Kinderkochgeschirre[3]). — Emaillierte Kochgeschirre waren wegen *Bleigehalts* der Emaille beanstandet worden. Vf. hat die Emaille nachgeprüft und hat gefunden, daß durch Auskochen der Geschirre mit 4%iger Essigsäure im Auszug wohl eine braune bis orangegelbe Färbung mit H_2S entsteht, daß diese aber hauptsächlich aus Zinnsulfid besteht. Es ist merkwürdig, daß an diese verd. Essigsäure Zinn und auch Kieselsäure von der Emaille abgegeben wird. Pb war nur in so minimalen Mengen nachzuweisen, daß das Geschirr unbedenklich zu Kochzwecken Verwendung finden kann. Der Irrtum war durch die rein qualitative Prüfung des Essigsäureauszuges mit H_2S entstanden. *Ltm.*

Rudolf Hefelmann. Bestimmung des löslichen Bleis in Resinatsikkativen[4]). — M. Weyer hatte eine Methode zur Bestimmung des als harzsaures oder leinölsaures Salz im Sikkativ gelösten *Bleis* vorgeschlagen, da alle nur suspendierten Bleioxyde wertlos sind. Vf. hat die Methode vereinfacht. Man löst das Sikkativ in Chlf., filtriert und fällt in einem aliquoten Tle. des Filtrats durch überschüssige gesättigte alkoh. H_2S-Lsg. alles l. Blei als PbS, welches mit Chlf. und A. gewaschen, schließlich als $PbSO_4$ gewogen wird. Im Filtrat von PbS bestimmt man das Mn nach Veraschung des Trockenrückstandes. *Ltm.*

---

[1]) Bull. de l'Assoc. belge des chim. **15**, 230—245; Ref. Chem. Centr. **72**, II, 667. — [2]) Chem. Soc. J. **79**, 791—807. — [3]) Zeitschr. öffentl. Chem. **7**, 201—202. — [4]) Daselbst, S. 202.

Kupfer.

Arthur Wallace Chase in Avoca, Staat Jowa. Verfahren zur Behandlung kupferhaltiger Schwefelkiese. [D. R.-P. Nr. 120277] [1]). — Die *kupferhaltigen Schwefelkiese* werden geröstet oder auf S bzw. H_2SO_4 verarbeitet. Die zerkleinerten Rückstände des Röstwassers werden mit wenig C-haltigem Material und danach mit einer dem vorhandenen Cu-Gehalt entsprechenden Menge NaCl geröstet. Das Röstgut wird ausgewaschen und das *Cu*, sowie etwa vorhandenes *Ag* und *Au* in bekannter Weise gewonnen. *Gthr.*

Illinois Reduction Company in Chicago, Illinois, Ver. St. Verfahren zur Gewinnung von Kupfer aus seinen Erzen durch Behandlung derselben mit freier Säure in Gegenwart von Oxydationsmitteln. [D. R.-P. Nr. 120027] [2]). — Man behandelt die *Kupfererze* in Ggw. von Braunstein mit H_2SO_4 und leitet einen Strom heißer Luft in den Digeriebehälter ein. Hierbei werden die Metallverbb., sowohl die des Ag als die des Cu, in Sulfate übergeführt, aus denen die Metalle elektrolytisch abgeschieden werden. *Gthr.*

Dr. W. Heiskopf u. Co. in Morchenstern in Böhmen. Verfahren zur Herstellung von Kupferspiegeln auf Glas. [D. R.-P. Nr. 124710] [3]). — Wird eine alkalische *Cu*-Lsg. mit $ZnCl_2$ und einem Reduktionsmittel, wie Rohrzucker, Glycerin, Formaldehyd, versetzt, so schlägt sich auf einer mit der Fl. in Berührung befindlichen Glasoberfläche ein *Cu-Spiegel* nieder. Durch Zusatz von Au- oder Pt-Lsgg. wird die Sicherheit der Spiegelbildung erhöht. *Gthr.*

Johann Popp in Nürnberg. Verfahren zum Überziehen von Zink-, Stahl- u. dgl.-Blechen und -Körpern mit Kupfer oder Messing auf galvanischem Wege. [D. R.-P. Nr. 122072] [4]). — Zur Herstellung haltbarer, starker *Cu*- oder *Messingüberzüge* mit Metallglanz in kurzer Zeit wird auf dem zuerst schwach verkupferten Metallblech eine *Ni-Schicht* erzeugt, welche als Grundlage für den zweiten Cu-Überzug dient. *Gthr.*

H. C. Biddle. Die Reduktion von Kupfer durch Lösungen von Ferrosalzen [5]). — Die Rk. $Cu^{\cdot\cdot} + 2\,Fe^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Cu + 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ist umkehrbar, es läßt sich also das Massenwirkungsgesetz auf dieselbe anwenden. Je höher die Konz. von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, um so weniger metallisches *Kupfer* wird sich ausscheiden und umgekehrt. Hieraus erklärt der Vf. auch, daß in Lsgg. von 1 Mol. $CuCl_2$ + 2 Moll. $FeCl_2$ bei Ggw. eines großen Überschusses an Na_2CO_3 wegen der geringen Konz. der $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen kein Cu sich ausscheidet, während bei Ggw. der theoretischen, zur Fällung nötigen Menge Na_2CO_3 sich Cu bildet. Ersetzt man Na_2CO_3 durch $NaHCO_3$, so scheidet sich wegen der höheren Ionenkonz. der $Fe^{\cdot\cdot}$ namentlich unter Druck reichlich Cu ab. *Ltm.*

Jos. Siegrist. Über die Geschwindigkeit der elektrolytischen Abscheidung von Kupfer bei Gegenwart von Schwefelsäure [6]). — Vf. hat

---

[1]) Patentbl. 22, 789. — [2]) Daselbst, S. 758. — [3]) Daselbst, S. 1484. — [4]) Daselbst, S. 1040. — [5]) Amer. Chem. J. 26, 377—382. — [6]) Zeitschr. anorg. Chem. 26, 273—321.

durch zahlreiche Versuchsreihen festgestellt, nach welcher kinetischen Gleichung sich die elektrolytische Abscheidung des *Kupfers* aus verd., an H_2SO_4 sehr reichen Lsgg. vollzieht und in welcher Weise die Geschwindigkeitskonstante von der Stromstärke, Stromdichte und Temperatur abhängig ist. Es hat sich gezeigt, daß man allgemein die Beziehung aufstellen kann: $\frac{dx}{dt} = K.(a-x)^n$, wo dx die in der Zeit dt abgeschiedene und $(a-x)$ die in der Lsg. verbleibende Kupfermenge bedeutet. Wenn die Lsg. sehr reich an Cu ist, wird $n = 0$, also $\frac{dx}{dt} = K$, d. h. die Abscheidung erfolgt nach dem Faradayschen Gesetze; mit steigender Verdünnung, wobei sich dann neben Cu auch H an der Kathode abscheidet, durchläuft n alle Werte von 0 bis 1, und K ändert sich vom elektrochemischen Äquivalent des Cu bis zum Werte der monomol. Geschwindigkeitskonstante. Auf eine kurze Strecke kann also n auch den Wert $^2/_3$ annehmen, welcher wahrscheinlich ganz bestimmten Versuchsbedingungen entspricht, ohne daß ihm eine besondere Bedeutung zukäme. Von einer bestimmten Verdünnung an bleibt dann die Rk. monomol. K ist abhängig von der Geschwindigkeit der Durchmischung des Elektrolyten, so zwar, daß der größten Geschwindigkeit auch das größte K entspricht. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nahezu proportional der Stromstärke, sie ändert sich zwischen 20 und 40° fast proportional der Temperatur. K ist bei konstanter Stromstärke eine gegen die Abszissenachse konvex gekrümmte Funktion der Größe der Elektrode und wird um so kleiner, je größer die Stromstärke ist. *Ltm.*

Berthelot. Über die langsame Veränderung der kupferhaltigen Metallegierungen unter dem gleichzeitigen Einfluß von Luft und Alkalichloriden [1]). — Vf. hat früher gezeigt [2]), durch welche Aufeinanderfolge von Rkk. *antike Cu-haltige Gegenstände* sich in der Erde in Ggw. von NaCl verändern. Es bildet sich nach der Gleichung: $4Cu + 4O + 2NaCl + CO_2 + 4H_2O = 3CuO.CuCl_2.4H_2O + CO_3Na_2$ *Atacamit*; die Einw. weiterer Mengen NaCl hierauf und auf Cu führt zu der Umsetzung $4Cu + 3CuO.CuCl_2.4H_2O + 2NaCl = 3Cu_2O + Cu_2Cl_2.2NaCl + 4H_2O$. Aus letzterem Salz regeneriert sich durch O-Aufnahme aus der Luft Atacamit gemäß der Rk. $3(Cu_2Cl_2.2NaCl) + 3O + 4H_2O = 3CuO.CuCl_2.4H_2O + 2CuCl_2 + 6NaCl$, und aus $CuCl_2$ und Cu bildet sich gleichfalls Atacamit nach der Gleichung $2CuCl_2 + 6Cu + 6O + 8H_2O = 2(3CuO.CuCl_2.4H_2O)$ und so fort. Vf. hat nun durch Versuche nachgewiesen, daß nach mehrjährigem Aufbewahren von *Messingstreifen* in sehr verd. NaCl-Lsgg. an dem Messing die Bildung von rotem *Kupferoxydul* und von *Atacamit* zu erkennen ist, während die übrigen Metalle herausgelöst werden. *Gthr.*

Moses Ekker in Erzsébetfalva und Johann Krajcsics in Budapest. Verfahren zur Herstellung einer nickelfarbigen Metallegierung. [D. R.-P. Nr. 123750] [3]). — In dem Schmelztiegel werden in nachstehender Reihenfolge etwa 375 Gew.-Tle. Cu, 2 Tle. Phosphorbronze,

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 22, 457—460. — [2]) Vgl. daselbst 4, 552; JB. f. 1894, S. 669. — [3]) Patentbl. 22, 1365.

700 Tle. Ni, 8 Tle. Mg, 375 Tle. Cu, 2 Tle. Al, 800 Tle. Zn, 15 Tle. Cd, 2 Tle. Zinkasche und 750 Tle. Cu übereinander geschichtet und nach dem Schmelzen mit ungefähr 2 Tln. NH_4Cl-Pulver vermengt. Die Legierung dient zur Herstellung von Formguß. *Gthr.*

Moses Ekker in Erzsébetfalva und Johann Krajcsics in Budapest. Verfahren zur Herstellung einer silberfarbigen Metallegierung. [D. R.-P. Nr. 123919] [1]). — 600 Tle. Ni, 2000 Tle. Cu, 400 Tle. Zn, 10 Tle. Mg, 30 Tle. Cd, 2 Tle. Zinkasche und 1 Tl. Al, schichtenweise eingesetzt, werden unter Zusatz von 1 Tl. NH_4Cl-Pulver verschmolzen. *Gthr.*

Paul Diergart. Messing, eine urgeschichtlich-etymologische Studie [2]). — Der Vf. weist zunächst nach, daß es nicht möglich ist, festzustellen, wann zuerst das Messing im Altertum bekannt geworden ist, und ob die griechische Bezeichnung ὀρείχαλκος Messing bedeutet hat. Dagegen läßt sich mit Erfolg die etymologische Abstammung des Wortes Messing auffinden. Der Vf. leitet es von dem lateinischen massa ab, welches von dem griechischen μᾶζα entlehnt ist, mit der Wurzel μαγ = mak' (Sanskrit) = zermalmen; massa bedeutet ganz allgemein zunächst Klumpen, dann Erz- und Metallklumpen. *Ltm.*

T. J. Baker. Die Thermochemie der Kupfer-Zinklegierungen [3]). — Vf. untersuchte die Lösungswärme von *Legierungen* zwischen *Kupfer* und *Zink* verschiedensten Gehaltes und verglich sie mit den Lösungswärmen von Zn-Cu-Gemischen gleichen Gehaltes. Es zeigte sich, daß die Lösungswärmen der Legierungen stets kleiner waren als die Lösungswärmen der entsprechenden Mischungen. Als Lösungsmittel wurde zunächst Chlorwasser ($Cl_2 . aq$ = 4970 cal.) verwendet, doch konnten nur Legierungen mit weniger als 40 Proz. Kupfer untersucht werden, da kupferreichere nicht so fein pulverisiert werden konnten, daß sie sich lösten. Außerdem waren die Resultate ungenau. Genaue und übereinstimmende Werte erhielt Vf. bei Anwendung von gemischten Lsgg. von NH_4Cl und $FeCl_3$ oder NH_4Cl und $CuCl_2$. Es zeigte sich nun, daß ein Maximum der Bildungswärme 52,5 cal. pro g oder 10,143 cal. pro g-Mol. einer Legierung $CuZn_2$ mit 32 Proz. Cu zukommt, das ein anderes geringeres Maximum der Legierung CuZn mit 50 Proz. Cu entspricht, und daß sowohl von Legierungen mit weniger als 32 Proz. Cu und mehr als 50 Proz. Cu die Bildungswärmen stark abfallen. *Ltm.*

C. T. Heycock und F. H. Neville. Über die Resultate der Abschreckung von Kupfer-Zinnlegierungen [4]). — Die Abkühlungskurven von *Kupfer-Zinnlegierungen* zeigen an manchen Stellen Knicke, die auf Änderungen der Struktur derselben schließen lassen, auch kann man aus den verschiedenen Abkühlungskurven Erstarrungskurven ableiten. Doch sind die Resultate wohl interessant, lassen aber keine weiteren Erklärungen zu. Auch die Photogramme von geätzten oder erhitzten Schliffen zeigen unregelmäßige Bilder, die zu erkennenden größeren Kristalle erscheinen selbst wieder aus kleineren zusammengesetzt. Die Vff. konnten zur genaueren Untersuchung der Verhältnisse die Methode

---

[1]) Patentbl. 22, 1365. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 1297—1301 (1901). — [3]) Lond. R. Soc. Proc. 68, 9—10. — [4]) Daselbst, S. 171—178.

von Roozeboom des Aussuchens der in der Schmelze beim Kühlen sich bildenden Kristalle wegen technischer Schwierigkeiten nicht anwenden, dagegen konnten sie durch Abschrecken der verschiedenen auf bestimmte Temperaturen, die Knickpunkte in der Kühlungskurve, erwärmten Legierungen die bei diesen Temperaturen herrschenden Zustände festhalten, während bei langsamer Kühlung an den Knickpunkten der Abkühlungskurve Zustandsänderungen eintraten. Es wiesen denn auch Schliffe der abgeschreckten Proben ein anderes Gefüge als Schliffe der langsam gekühlten auf. Es zeigte sich, daß das Anlaufenlassen der Schliffe durch Erhitzung keine Änderung der Struktur zur Folge hatte, was durch Vergleich mit angeätzten Schliffen festgestellt werden konnte. Durch die Untersuchung wurde ermittelt, daß die Knicke in den Abkühlungskurven auch stets einer Änderung im Gefüge der Legierung entsprechen. Offenbar zerfallen hier feste Lsgg., die nur bis zu diesem Temperaturpunkte beständig sind. *Ltm.*

C. T. Heycock und F. H. Neville. Über die Konstitution der Kupfer-Zinnlegierungen [1]). — Die Vff. geben eine Kurve und beschreiben dieselbe eingehend, aus welcher genau die Zus. der verschiedensten *Kupfer-Zinnlegierungen* zwischen den Temperaturen des Smp. des Cu und 0° hervorgeht. Man erkennt aus dieser Kurve die Existenzgebiete der verschiedenen eutektischen Legierungen, der Legierungen mit bestimmter chemischer Zus. und die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen den verschiedenen Phasen, die auftreten können. *Ltm.*

R. G. van Name. Die Sulfocyanide des Kupfers und Silbers in der Gewichtsanalyse [2]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre berichtet [3]). *Ltm.*

Charles A. Peters. Über die volumetrische Bestimmung des Kupfers als Oxalat und über eine Methode zur Trennung des Kupfers von Cadmium, Arsen, Zinn und Zink [4]). — Das Verfahren der *Kupferbestimmung* beruht darauf, daß durch Zusatz von Oxalsäure Cu eventuell bei Ggw. von nicht zu viel HNO_3 als Oxalat gefällt, der ausgewaschene Niederschlag mit Schwefelsäure behandelt oder mit HCl gelöst und in letzterem Falle unter Zus. von $MnSO_4$ mit $KMnO_4$ titriert wird. Die Fällung ist nur dann vollständig, wenn in 50 ccm Lsg. mindestens 0,0128 g Cu als Oxyd enthalten sind; es ist nötig, um so mehr Oxalsäure zuzusetzen, je weniger Cu und je mehr HNO_3 in der Lsg. enthalten ist, es werden in der Regel 2,0 g auf 50 ccm genügen. Es ist vorteilhaft, namentlich bei Anwesenheit von HNO_3, über Nacht stehen zu lassen, da dann die Fällung vollständig wird. Auch von größeren Mengen Fe, As, Cd kann Cu auf diese Weise getrennt werden, dagegen nur von geringen Mengen Sn vollständig, auf jeden Fall sind dann aber für je 50 ccm Lsg. 5 ccm starke HNO_3 zuzufügen. *Ltm.*

P. Truchot. Zur Analyse des industriellen Kupfers [5]). — Ein Gehalt an Mangan im *Handelskupfer* würde, wenn er unberücksichtigt bliebe [6]), sich bei elektrolytischer Bestimmung mit dem Pb abscheiden.

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **69**, 320—329. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **26**, 230—238. — [3]) Vgl. JB. f. 1900, S. 476. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. **26**, 111—122; vgl. auch JB. f. 1900, S. 477. — [5]) Ann. Chim. anal. appl. **5**, 444—445; Ref. Chem. Centr. **72**, I, 204—205. — [6]) Hollard, Bull. soc. chim. [3] **23**, 293; JB. f. 1900, S. 478.

Vf. empfiehlt zur Vermeidung des hierdurch entstehenden Fehlers, 5 bis 10 g des Materials in passend verd. HNO_3, schließlich unter Zusatz von Br oder H_2O_2 zu lösen, zu filtrieren, das Filtrat mit 0,8 bis 1,2 Amp. zu elektrolysieren, den Bleiniederschlag in HCl zu lösen, die Lsg. mit H_2SO_4 abzurauchen, das $PbSO_4$ auf bekannte Weise auszuwaschen, in Ammoniumacetatlsg. zu lösen und nochmals nach Zusatz von HNO_3 elektrolytisch abzuscheiden. Das Pb ist nun Mn-frei. Die Lsgg. werden dann mit H_2SO_4 abgeraucht, unter HCl-Zusatz mit H_2S behandelt, um As, Sb und Sn zu fällen; dann scheidet man Fe durch zweimalige Fällung mit $(NH_4)_2CO_3$ ab, fällt Mn in NH_3-haltiger Lsg. als Phosphat und bestimmt Ni und Co elektrolytisch. *Ltm.*

A. Hollard. Analyse technischer Kupferproben [1]. — Vf. weist nach, daß Truchots [2] Einwand, daß ein Mn-Gehalt des *Handelskupfers* die für Blei auf elektrolytischem Wege gefundenen Zahlen zu hoch erscheinen läßt, da es sich mit jenem abscheidet, gegenstandslos ist, da das Mn nicht im Kupfer, sondern in der Schlacke enthalten ist. Nach sorgfältiger Entfernung der Schlacke zeigte es sich, daß die Auflösung des Cu bei elektrolytischer Behandlung einen Pb-Niederschlag an der Anode erzeugt, der sich bei Wiederlösung desselben als vollkommen manganfrei erwies. *Ltm.*

P. Truchot. Die Probenahme behufs Analyse von industriellem Kupfer [3]. — Vf. hält es im Gegensatze zu Hollard [4], der sagte, daß Mangan nur in der Schlacke, nicht dagegen im Kupfer enthalten sei, nicht für richtig, analytisch eine solche Trennung vorzunehmen, vielmehr müsse zur Analyse eine sorgfältig hergestellte Durchschnittsprobe von dem zur Einlieferung gelangten Muster, ohne vorherige auswählende Behandlung desselben, verwendet werden. *Ltm.*

O. N. Heidenreich. Eine schnelle und exakte Methode zur quantitativen Bestimmung von Kupfer in Kiesen durch Fällung mit Aluminium und nachfolgende Elektrolyse [5]. — Der Vf. schlägt vor, nach Lsg. des *kupferhaltigen* Kieses nicht wie gewöhnlich mit H_2S oder $Na_2S_2O_3$ das Kupfer zu fällen, weil eine direkte Elektrolyse bei Ggw. von viel Fe keine genauen Resultate gibt, sondern nach Lsg. des Kieses in Lungescher Lsg. mit HCl zur Trockne zu verdampfen, den HNO_3-freien Rückstand mit verd. HCl zu lösen, die Lsg. in gelinder Wärme mit Al-Blech zu behandeln, das ausgeschiedene Cu nebst überschüssigem Al in verd. HNO_3 zu lösen und die Lsg. zu elektrolysieren. Die Resultate sind sehr genau, und die Methode ist viel schneller durchzuführen als die bisher angewendeten. Vf. beabsichtigt, zu prüfen, ob Co, Ni, Pb durch Al ebenfalls quantitativ ausgefällt werden, und ob bei Ggw. dieser Metalle die elektrolytische Bestimmung des Cu genau ausfällt. *Ltm.*

Herbert Haas. Zur Bestimmung von Kupfer in Kiesen [6]. — Vf. bezweifelt, daß die von Heidenreich [7] empfohlene elektrolytische Abscheidung des *Kupfers* in Hütten besondere Anwendung finden wird, da sie zu langwierig ist und es gerade in diesem Falle auf Schnelligkeit

[1] Ann. Chim. anal. appl. 6, 162—163; Ref. Chem. Centr. 72, I, 1389—1390. — [2] Vgl. das vorangehende Referat. — [3] Ann. Chim. anal. appl. 6, 286—288. — [4] Vgl. das vorangehende Referat. — [5] Zeitschr. anal. Chem. 40, 15—17. — [6] Daselbst, S. 789. — [7] Vgl. das vorangehende Referat.

ankommt. Vf. scheidet das Cu zwar zunächst ebenfalls mit Al ab, bestimmt aber dann in der Lsg. Cu durch Titration mit KCN und erhält dieselben genauen Werte, aber in viel kürzerer Zeit. *Ltm.*

Paul Drawe. Käufliches Kupferoxyd [1]). — Einige Proben von zur Glasfabrikation verwendetem käuflichen *Kupferoxyd* gaben dem Glase nicht die gewünschte grüne Farbe. Da eine Verfälschung des Präparates ausgeschlossen war, untersuchte Vf. die Proben und fand in ihnen einen bedeutenden Gehalt, beinahe 45 Proz., an Cu_2O, welches rot färbend wirkt und die Farbe, die das CuO erteilt, entweder aufhebt oder verdirbt. Die Analysen machte Vf. so, daß er das Präparat in verd. H_2SO_4 löste, wodurch Cu_2O in $CuSO_4$ und Cu zerlegt wird, und das zurückbleibende Cu nach Erhitzen im H-Strome bestimmte, dieses wieder in HNO_3 löste, um es von Sand und unl. Verunreinigungen zu trennen, und Cu in der Lsg. nach Volhard titrimetrisch bestimmte. *Ltm.*

Otto Mayer und E. Marckwald. Käufliches Kupferoxyd [2]). — Die Vff. entgegnen Drawe [3]), welcher angab, daß in der Literatur keine Angaben über Bestimmung von Cu_2O neben CuO zu finden seien. Es sind vielmehr eine Reihe von Methoden bekannt. Vff. tadeln die von Drawe angegebene Methode der Behandlung des Gemisches mit verd. H_2SO_4, die ungenaue Resultate namentlich dann gebe, wenn das Präparat auch noch metallisches Cu enthält. Sie empfehlen die Behandlung der Substanz mit HCl, die CuO in $CuCl_2$ überführt, das dann mit KJ destilliert werden soll, wobei für 1 Mol. CuO 1 At. Jod frei wird nach $CuCl_2 + 2KJ = CuJ + 2KCl + J$. Am besten wird im Wasserstoffstrome das ganze Präparat in Cu verwandelt, das gebildete H_2O aufgefangen und eine andere Portion im Sauerstoffstrome oxydiert. *Ltm.*

D. Miklosich. Käufliches Kupferoxyd [4]). — Der Vf. bekämpft die Ansicht Drawes [5]), daß keine Methoden zur Bestimmung von Cu_2O neben CuO bekannt seien, und weist darauf hin, daß die von Drawe empfohlene Analyse von Cu_2O-haltigem CuO mit verd. H_2SO_4 Fehlerquellen enthalte, da bekanntlich Cu in $CuSO_4$ l. sei und aus dessen Lsg. kristallisiert werden könne. Vf. empfiehlt, das Cu_2O-haltige CuO mit Eisenoxydsalzlsg. umzusetzen nach $Cu_2O + Fe_2O_3 = 2CuO + 2FeO$, und das gebildete Eisenoxydulsalz mit $KMnO_4$ zu bestimmen. (Ein Gehalt an metallischem Cu würde aber ebenfalls mit Fe_2O_3 nach $Cu + Fe_2O_3 = CuO + 2FeO$ reagieren.) *Ltm.*

Gustav Rauter. Kupferoxyd für Glasfabrikation [6]). — Der Vf. meint im Anschlusse an die Ausführungen von Drawe [7]), daß auch ein stark Cu_2O-haltiges CuO ganz gut zum Grünfärben des Glases benutzt werden könne, wenn nur für eine oxydierende Schmelze gesorgt würde. Die plötzlichen Mißerfolge bei der Färbung des Glases mit käuflichem *Kupferoxyd* seien nur darauf zurückzuführen, daß wahrscheinlich Änderungen im Ofenbau oder in der Feuerungsweise eingetreten seien. *Ltm.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **14**, 586—587 (1901). — [2]) Daselbst, S. 733—734 (1901). — [3]) Vgl. das vorangehende Referat. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. **14**, 753 (1901). — [5]) Vgl. die vorangehenden Referate. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. **14**, 753—754 (1901). — [7]) Vgl. die vorangehenden Referate.

Emil Bronnert in Niedermorschweiler i. E., Max Fremery und Johann Urban in Oberbruch, Regierungsbezirk Aachen. Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydammoniaklösungen von hohem Kupfergehalt. [D. R.-P. Nr. 115989] [1]). — *Kupferoxydammoniaklsgg.* mit einem Gehalt von 4 bis 5 Proz. Cu werden gewonnen, wenn man die Auflösung des Cu in NH_3 unter dem oxydierenden Einfluß von Luft bzw. O so vornimmt, daß die Temperatur der Fl. hierbei 0° bis + 5° beträgt. *Gthr.*

O. Kühling. Über die gemeinschaftliche Einwirkung von Kohlensäure und Alkalisalzen auf Kupferoxyd [2]). — Vf. hat versucht, durch Erhöhung der elektrolytischen Dissoziation der Kohlensäure mit Hilfe von Salzlsgg. das normale Kupfercarbonat, $CuCO_3$, zu erhalten. Es ist dies aber nicht gelungen. Vielmehr entsteht in NaCl-Lsg. durch tagelange CO_2-Behandlang von frisch gefälltem, gut gewaschenem Kupferoxyd ein basisches *Kupferchlorocarbonat*, $Cu_7Cl_8O_{11}H_{11}$, vielleicht $OH . Cu . Cl . CuCl_2 . 5 Cu(OH)_2$ (?), hellgrüngraues, amorphes, in W. unl. Pulver. In $NaNO_3$-Lsg. bildet sich unter gleichen Verhältnissen, aber erst nach längerer Behandlung OH . Cu . O . CO . O . Cu . OH, also ein *basisches Kupfercarbonat*, hellgrünes, feinkörniges, amorphes Pulver, unl. in W. *Ltm.*

A. Mailhe. Einwirkung von Cuprihydrat auf die Lösungen von Metallsalzen [3]). — Vf. hat die Einw. hauptsächlich des Cuprihydrats, $Cu_4O_3(OH)_2$, auf verschiedene Halogenmetalle in Lsg. studiert und hat dabei gemischte Salze erhalten, welche folgende Zus. besitzen sollen (die Verhältnisse der reagierenden Substanzen werden nicht angegeben): $HgCl_2 . 3 CuO . H_2O$; $ZnCl_2 . 3 CuO . 4 H_2O$; $ZnBr_2 . 3 CuO . 4 H_2O$; $ZnBr_2 . 3 CuO . 2 H_2O$ (mit schwarzem Kupferoxyd gewonnen); $MnCl_2 . 2 CuO . 6 H_2O$; $CoCl_2 . 3 CuO . 4 H_2O$; $NiCl_2 . 2 CuO . 6 H_2O$; $NiCl_2 . 3 CuO . 4 H_2O$ (mit $Cu(OH)_2$ nach Péligot erhalten); $NiBr_2 . 2 CuO . 2 H_2O$; $CdCl_2 . 2 CuO . 6 H_2O$. *Ltm.*

Ed. Schaer. Über Oxydationswirkungen der Kupfersalze [4]). — Vf. untersucht die beschleunigende Wirkung, welche die Zusätze der folgenden Substanzen auf die Oxydationswirkung der Cuprisalze ausüben: Cyanwasserstoff, Ferrocyankalium, Ferricyankalium, Rhodankalium, lösliche Nitroprussidsalze, Jodcyan, organische Cyanide und Sulfocyanide, Jod, Haloidsalze, Ammoniak, Pflanzenbasen, Wasserstoffsuperoxyd, schweflige Säure, Sulfite, kolloidales Platin und Gold. *Ba.*

Max Gröger. Über Kupferchlorür [5]). — *Kupferchlorür* wird durch H_2O bei Lichtabschluß, sowohl bei Luftzutritt als -abschluß, im wesentlichen in Cu_2O umgewandelt, welches bei Lichtzutritt seinerseits teilweise in metallisches Cu übergeht. Nur wenig Cl bleibt im Niederschlage enthalten. Bei Luftzutritt wird nur der in Lsg. gegangene Teil des Cu oxydiert. Die Rk. ist die folgende: Cu_2Cl_2 wird zunächst hydrolytisch gespalten in Cu_2O und HCl, wobei ein Gleichgewichtszustand eintritt, HCl löst etwas Cu_2Cl_2 auf, und dieses oxydiert sich zu $CuCl_2$ nach: $Cu_2Cl_2 + 2 HCl + O = 2 CuCl_2 + H_2O$, es wird HCl verbraucht, so daß bei Luftzutritt die Hydrolyse weitergeht als bei Luftabschluß. $CuCl_2$

[1]) Patentbl. 22, 3. — [2]) Ber. 34, 2849—2852. — [3]) Compt. rend. 133, 226—228. — [4]) Arch. Pharm. 239, 610—625. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. 28, 154—161.

in Lsg. verursacht dann sekundäre Rkk. Es löst Cu_2Cl_2 auf und verwandelt Cu_2O zum Teil in basisches Cuprichlorid, daher die Farbentönung, welche das Cu_2Cl_2 unter lufthaltigem H_2O annimmt (orangegelb, gelbgrün, bräunlichgrün, rein grün). Aus einer Lsg. von $CuCl_2$, die über Cu_2Cl_2 gestanden hatte, scheidet sich an der Luft eine Haut aus, welche die Zus. des Atacamits besitzt, als Endprodukt entsteht $3CuO.CuCl_2.4H_2O$. Trockenes Cu_2Cl_2 bleibt durch Licht und Luft unverändert. Mit luftfreier, sehr verd. HCl in Berührung zerfällt das Cu_2Cl_2 teilweise in Cu und $CuCl_2$. Zur Darst. des Cu_2Cl_2 empfiehlt Vf., $CuCl_2$ in HCl zu lösen, mit ausgeglühtem Kupferblech auf dem Wasserbade zu erwärmen und nach der Entfärbung in viel kaltes W. einzugießen, den Niederschlag abzusaugen, mit viel verd. H_2SO_4 (1 : 20) und absolutem A. zu waschen und schnell im Wasserbadtrockenschrank zu trocknen. *Ltm.*

Berthelot. Beobachtungen über die Einwirkung der Kupfersalze auf die Kohlenwasserstoffe und das Kohlenoxyd [1]). — Der Vf. hat die Einw. von CO und verschiedenen Kohlenwasserstoffen auf eine Cuprochloridlsg. in HCl von ganz bestimmter Zus. studiert und hat gefunden, daß durch CO und C_2H_2 Verbb. gebildet werden, die dissoziierbar sind, so daß sich ein ganz bestimmter Gleichgewichtszustand einstellt, der abhängig von Temperatur und Druck ist, derart, daß die Dissoziation zunimmt mit steigender Temperatur und fallendem Druck. Acetylen verhält sich ziemlich ähnlich. Dagegen nimmt die Absorption von Propylen und Trimethylen ständig mit der Zeit zu, und auch Temperaturerhöhung bewirkt keine Dissoziation der entstandenen Verb. Dabei wandelt sich ein Teil des Trimethylens in Propylen um. *Ltm.*

W. Spring. Über das spezifische Gewicht des Kupferjodürs [2]). — Schiff [3]) hat die D. des *Kupferjodürs* zu 4,41 angegeben, woraus sich berechnen würde, daß das spez. Vol. der Verb. bedeutend höher ist als die Summe der Atomvoll. Sonach müßte bei der Bildung der Verb. eine beträchtliche Ausdehnung stattfinden und die Verb. durch hohen Druck in die Elemente spaltbar sein. Dem Vf. ist dies auch durch einen Druck von 8000 atm. nicht gelungen. Eine Revision der $D._4^{15}$ von CuJ hat auch im Mittel den Wert 5,631 ergeben, woraus ein um weniges geringeres spez. Vol. der Verb. sich berechnet, als der Summe der Atomvoll. entspricht. *Ltm.*

Arthur John Hopkins. Die Kristallisation des Kupfersulfats [4]). — Vf. hat versucht, durch Einhaltung ganz bestimmter, vorher berechneter Verhältnisse Kristalle von Kupfersulfat von ganz bestimmter Größe, und zwar 20 bis 30 mm Länge, zu erhalten. Hierbei ist folgendes zu beobachten: Die Konz. der Lsg. bestimmt das Gew. der Kristallausscheidung. Eine übersättigte Lsg. setzt, vorausgesetzt peinliche Ruhe, konstante Temperatur und Abhaltung von Staub, keine Kristalle ab. Die Zahl der in eine solche Lsg. hineingebrachten Kristallkeime bestimmt die Anzahl der schließlich gebildeten Kristalle. Das Verhältnis zwischen Anzahl und Gew. der Kristalle bestimmt ihre Größe. Für ein

[1]) Ann. chim. phys. [7] 23, 32—39. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 27, 308—309; Rec. trav. chim. Pays-Bas 20, 79—80. — [3]) Ann. Chem. 108, 24. — [4]) Amer. Chem. J. 25, 413—418.

gegebenes Vol. der Lsg., gegebene Größe der Kristalle und Gew. der gesamten Kristalle bestimmt der Durchmesser der Kristallisierschale den Zwischenraum zwischen den Kristallen. Vf. erzeugte in einer übersättigten, mit H_2SO_4 angesäuerten Lsg. von $CuSO_4$ die Keime in bestimmter Zahl entweder durch Einbringen winziger Kriställchen oder durch Überblasen eines reinen Luftstromes über die Oberfläche der Fl. unter Beachtung sämtlicher oben gegebener Prinzipien. Er erzielte so die gewünschten Kristalle. Die Mutterlauge mußte natürlich zur Erzielung der ursprünglichen Konz. eingedampft werden; auch das geschah genau nach der Berechnung, und der Vf. hat wieder Kristalle derselben Größe und Zahl erhalten. Da das Vol. der Lsg. hierbei immer geringer wird und die Zahl der Kristallisationscentren im bestimmten Verhältnis zur Oberfläche steht, müssen Kristallisierschalen ganz bestimmter, auch vorauszuberechnender Größe angewendet werden. Es müssen die Abstände zwischen den einzelnen Kristallen dieselben bleiben. *Ltm.*

Massol und Maldès. Über die Löslichkeit von Gemischen von Kupfer- und Natriumsulfat[1]). — Rüdorf hatte festgestellt, daß bei Mischung von zwei gesättigten Salzlsgg., welche Salze mit einem gemeinschaftlichen Ion enthalten, so zwar, daß beide Salze noch als Bodenkörper im Überschusse bleiben, zwei Fälle eintreten können: Entweder besitzt die Lsg. keine konstante Zus., sondern dieselbe wechselt mit der vorhandenen Menge der Salze, oder die Lsg. besitzt konstante Zus. unabhängig von der Menge der Salze, so daß die Zus. der Lsg. einem bestimmten Gleichgew. entspricht. Den zweiten Fall hatte Rüdorf für ein Gemisch von $CuSO_4$ und Na_2SO_4 bei 15° realisiert. Die Vff. untersuchten, ob auch bei anderen Temperaturen ein derartiges Gleichgewicht auftrete. Sie fanden, daß dies nur bei niederen Temperaturen der Fall ist, daß dagegen von 30° an die Lsg. für jede Temperatur keine konstante Zus. mehr besitzt, sondern daß nur die Summe der gel. Salze konstant bleibt (sollte das nicht ein Zufall sein?) mit Ausnahme des einen Falles, bei dem äquimol. Mengen beider Salze bei 30° verwendet wurden. Das ist aber gerade der Punkt des Minimums der Löslichkeit von $CuSO_4$ und die Nähe des Punktes der größten Löslichkeit von Na_2SO_4. *Ltm.*

S. L. Penfield. Über die chemische Zusammensetzung des Türkis[2]). — Clarke[3]) nahm an, daß der Türkis aus einer veränderlichen Mischung von $2\,Al_2O_3 . P_2O_5 . 5\,H_2O$ bzw. $Al_2HPO_4(OH)_4$ und $2\,CuO . P_2O_5 . 4\,H_2O$ bestehe, wobei eigentlich das Kupfersalz nur als Verunreinigung fungiere. Vf. hat ein Mineral aus Nevada, welches sehr feinkörnig, mit ebenem Bruch und schön hellblau war, untersucht. D. 2,791. Er hat die Annahme Clarkes nicht bestätigen können, da das Material sowohl unterm Mikroskop gleichförmige Struktur, als auch eine ziemlich gleichmäßige Zus. zeigte. Wenn man annimmt, daß Cu ein wesentlicher Bestandteil ist, so kann entweder das Radikal Cu'' mit $(AlOH)''$ oder $(CuOH)'$ mit $[Al(OH)_2]'$ bzw. $[Fe(OH)_2]'$ isomorph sein. Die letztere Annahme ist

---

[1]) Compt. rend. **133**, 287—289. — [2]) Zeitschr. Krist. **33**, 542—547; Ref. Chem. Centr. **72**, I, 271. — [3]) Sill. Amer. J. [3] **32**, 212; Zeitschr. Krist. **12**, 509; JB. f. 1886, S. 2259.

wahrscheinlicher, weil das Verhältnis von P zu $\{[Al(OH)_2]' + [Fe(OH)_2]' + [Cu(OH)]' + H\}$ nahezu stets gleich 1 : 3 gefunden wurde; danach kann der Türkis als Derivat der Orthophosphorsäure gelten mit einer Formel $[Al(OH)_2 . Fe(OH)_2 . Cu(OH) . H]_3PO_4$, oder da Al vor Fe stets vorherrscht, $[Al(OH)_2 . Cu(OH) . H]_3PO_4$, wobei $Al(OH)_2 : Cu(OH) : H$ wie 7 : 1 : 6 sich verhalten. Daß Cu nicht nur zufällige Verunreinigung ist, geht daraus hervor, daß Cu stets vorhanden ist, daß Kupferphosphat sich als Verunreinigung stets in HCl löst, so daß ein weißer Rückstand bleiben müßte. In der Tat bleibt der Rückstand aber stets blau. *Ltm.*

Joseph W. Richards. Mohawkit [1]). — König [2]) hatte den Namen *Mohawkit* einem Mineral mit der Zus. $(Cu, Ni, Co)_3As$ gegeben. Später war derselbe Name von Ledoux [3]) einem anderen Mineral, welches ebenfalls aus der Mohawkmine stammt, erteilt worden. Der Vf. hat eine Probe des letzteren analysiert und hat dessen Zus. übereinstimmend mit Ledoux zu $(Cu, Ni, Co)_4As$ gefunden. Er schlägt für das letztere den Namen *Ledouxit* vor. *Ltm.*

A. E. Delacroix. Antimoniate des Kupfers [4]). — Vf. hat durch Behandlung des Kupferantimoniats $(Sb_2O_5)_2 . CuO$ mit NH_3 oder Lösen eines Kupferantimoniats, welches er durch Fällung von Kupferacetat mit gummiartigem Kaliumantimoniat erhielt, endlich durch Behandlung von $(Sb_2O_5)_3 . (CuO)_2$ mit NH_3 einen Körper dargestellt, der lufttrocken die Zus. $Sb_2O_5 . CuO . 3NH_3 . 9H_2O$ besitzt: kleine blaue, hexagonale Kristalle. Die Behandlung von $(Sb_2O_5)_2 . CuO$ mit KOH und lange Waschung des entstehenden Prod. mit H_2O hat zwei Körper, von denen der eine K-haltig (grüne Blättchen), der andere, nach Erhitzung der Lsg. auf 80°, K-frei war, ergeben, deren Analysen kaum die Aufstellung von Formeln rechtfertigen. *Ltm.*

Max Gröger. Über die Alkalikupfercarbonate [5]). — Läßt man n-$CuSO_4$-Lsg. in überschüssige gesättigte $KHCO_3$-Lsg., die eventuell noch festes $KHCO_3$ enthält, einfließen, so kristallisiert ein *Kaliumkupfercarbonat* der Zus. $8CuO . 2K_2CO_3 . 7CO_2 . 17H_2O$ oder vielleicht $4KHCO_3 + 8CuO . 5CO_2 . 15H_2O$, seidenglänzender, grünlichblauer Kristallfilz oder regelmäßige, kurze Prismen, aus. Eine Lsg. eines Gemisches von Na_2CO_3 und $NaHCO_2$ gibt auf Zusatz von $CuSO_4$-Lsg. das *Natriumkupfercarbonat*, $Na_2CO_3 . CuCO_3 . 3H_2O$, hellblaue Kristallbüschel, neben ganz wenig basischem Kupfercarbonat. *Ltm.*

F. M. Litterscheid. Über die Ammoniakverbindungen des Kupferrhodanids und Kupferrhodanürs [6]). — *Kupferrhodanidammoniak*, $Cu(NH_3 . CNS)_2$, scheidet sich beim Stehen einer mit verd. NH_3- und Rhodanammoniumlsg. versetzten $CuSO_4$-Lsg. aus. Stark glänzende, luftbeständige, zu Drusen angeordnete blaue Nadeln, wl. in W. Löst man die Verb. im stärksten NH_3 oder versetzt man konz. $CuSO_4$-Lsg. mit 25 bis 30 Proz. NH_3 und konz. Rhodanammoniumlsg., so entsteht die *Verb.* $Cu(NH_3 . CNS)_2 + 2NH_3$, rhombische, tief dunkelblaue Tafeln oder Drusen,

---

[1]) Sill. Amer. J. [4] 11, 457—458. — [2]) Daselbst, Dez. 1900; Zeitschr. Krist. und Mineral. 34, 70. — [3]) Engineering and Mining J., 7. April 1900. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 25, 289—290. — [5]) Ber. 34, 429—432. — [6]) Arch. Pharm. 239, 336—340.

nur in einer NH_3-atm. beständig. — *Kupferrhodanürammoniak.* Kocht man Kupferrhodanür mit NH_3, so findet Lsg. statt, es scheiden sich stark glänzende NH_3-haltige Nadeln ab, die an der Luft sofort grau oder grünlich werden. Es gelang nicht, dieselben in einen analysierbaren Zustand zu überführen. *Gthr.*

Daniel Tombeck. Untersuchungen über die Verbindungen, die die Kupfersalze mit organischen Basen und Basen der Pyridinreihe bilden [1]). — Unter CO_2-atm. gibt eine wäss. Kupferacetatlsg. mit Anilin, in A. gelöst, $(CH_3COO)_2Cu.(C_6H_5NH_2)_2 + H_2O$, kleine dunkelgrüne Kristalle, l. in W. und A., leicht zersetzlich, namentlich bei höherer Temperatur. Bei Überschuß an Essigsäure entstehen, wenn die Lsg. eingedunstet wird, hellgrüne Kristalle von $(CH_3COO)_2Cu.(CH_3COOH.C_6H_5NH_2)_2 + H_2O$. Durch Behandlung trockenen Cuprioxalats mit Anilin entstehen grüne Kristalle von $C_2O_4Cu.(C_6H_5NH_2)_2$, beim Erhitzen wie das vorige braun werdend und unter Entflammung CuO hinterlassend. Cupriformiat gibt mit Anilin $(HCO_2)_2Cu(C_6H_5NH_2)_2$, l. in W. und A. mit grüner Farbe. Wasserfreies $CuSO_4$ nimmt aus einer atm. von Pyridin dieses auf und gibt $CuSO_4.(C_5H_5N)_4$, blaues, amorphes Pulver, ll. in W. mit himmelblauer Farbe. Diese Lsg. gibt beim Eindunsten blaue Kristalle, die schon W. Lang [2]) erhalten hatte. Wäss. $CuSO_4$-Lsg. mit einem großen Überschuß an Pyridin gibt beim schnellen Eindunsten $CuSO_4.(C_5H_5N)_4 + 4H_2O$, große, blaue Kristalle. Die wäss. Lsg. derselben zers. sich unter milchiger Trübung und schließlicher Abscheidung der Langschen Kristalle. Fügt man der Lsg. mit überschüssigem Pyridin H_2SO_4 zu, so schlägt die Farbe in Grün um, und man kann durch Kristallisation $CuSO_4.(H_2SO_4.C_5H_5N)_2 + 6H_2O$, lange, blaue Prismen, unzers. in H_2SO_4-haltigem W. l., erhalten. Aus einer wäss. Lsg. von $Cu(NO_3)_2$ mit überschüssigem Pyridin kann man $Cu(NO_3)_2.(C_5H_5N)_4 + 6H_2O$, große, indigoblaue, prismatische Kristalle, herstellen, die beim mäßigen Erhitzen an der Luft übergehen in $Cu(NO_3)_2.(C_5H_5N)_2 + 4H_2O$, hellblaues Pulver, mit blauer Farbe in W. l. Kochende Lsg. von Cupriacetat in W. oder A. gibt mit überschüssigem Pyridin beim schnellen Eindunsten $(CH_3COO)_2Cu.(C_5H_5N)_4$ kleine blaue Tafeln, die an der Luft Pyridin abgeben. Beim Eindunsten einer verd. Kupferacetatlsg. mit überschüssigem Pyridin entsteht ein Salz mit nur 1 Mol. Pyridin. Bei Ggw. von Essigsäure kann man durch Eindunsten der Lsg. $(CH_3COO)_2Cu.(CH_3COOH.C_5H_5N)_2 + 2H_2O$ erhalten, hexagonale, große, dunkelgrüne Kristalle, wl. in kaltem W., welche an der Luft leicht Essigsäure verlieren. Kupferoxalat gibt mit einer sd. wäss. Pyridinlsg. eine himmelblaue Lsg., aus der durch Kristallisation $C_2O_4Cu(C_5H_5N)_4.2H_2O$ entsteht, sehr dunkelblaue, kleine Kristalle, die bei gewöhnlicher Temperatur schon Pyridin abgeben, unter Umwandlung in $C_2O_4Cu.(C_5H_5N)_2$. Eine Lsg. von $(CO_2H)_2Cu + 4H_2O$ mit überschüssigem Pyridin gibt indigoblaue Kristalle von $(HCO_2)_2Cu(C_5H_5N)_4 + 4H_2O$, die leicht Pyridin verlieren. Eine alkoh. Lsg. von Cuprichlorid, mit α-Picolin bis gerade zum Widerauflösen des zunächst gebildeten Niederschlages versetzt, erhitzt sich plötzlich und gibt eine

[1]) Ann. chim. phys. [7] 22, 113—144. — [2]) Ber. 21, 1578; JB. f. 1888, S. 1021.

Ausscheidung von $CuCl_2(C_6H_7N)_2 + 2H_2O$, hellblaue, feine Kristalle. Die Substanz ist sehr veränderlich an der Luft, unl. in W. und A. Mit W. erhitzt, entsteht $CuCl_2 . 3CuO + 3H_2O$. Löst man den Körper in α-Picolin unter Erwärmen, so kann man beim Eindunsten $CuCl_2(C_6H_7N)_4 + 2H_2O$ erhalten, l. in A. und W. ohne Zers. Beim gelinden Erwärmen bildet sich der vorige Körper zurück. Fügt man zu der vorigen Substanz HCl, so färbt sich die Fl. hellgelblichgrün und bildet beim Eindunsten $CuCl_2(C_6H_7NHCl)_2 + 2H_2O$, ll. in W. Die konz. Lsg. ist gelbgrünlich, die stark verd. blau gefärbt. Wasserfreies $CuSO_4$ nimmt die Dämpfe von α-Picolin auf und gibt $CuSO_4(C_6H_7N)_4$. Heiße, wäss., konz. $CuSO_4$-Lsg. gibt mit α-Picolin einen grünlichen Niederschlag eines basischen Sulfats, die Fl. gibt beim Eindunsten $CuSO_4(C_6H_7N)_2 + 5H_2O$, prismatische, blaue Kristalle, die leicht Picolin verlieren unter Violettfärbung, ll. ohne Zers. in kaltem W. Eine Lsg. von $Cu(NO_3)_2$ gibt mit überschüssigem α-Picolin analog wie mit Pyridin die Verb. $Cu(NO_3)_2(C_6H_7N)_4 + 6H_2O$, indigoblaue kleine Kristalle, die an der Luft und bei vorsichtigem Erwärmen übergehen in $Cu(NO_3)_2(C_6H_7N)_2 + 4H_2O$, violette Kristalle, l. ohne Zers. in kaltem W. und A. Cuprioxalat gibt mit α-Picolin schöne blaue Kristalle von $C_2O_4Cu(C_6H_7N)_4 + 2H_2O$, unl. in W., geht bei längerem Erwärmen auf 40° über in ein Oxalat mit nur 2 Moll. C_6H_7N. Eine alkoh. Lsg. von Cupriacetat, vorsichtig bis zur Wiederlösung des erst entstehenden Niederschlages mit α-Picolin versetzt, gibt beim Eindunsten der Lsg. $(CH_3COO)_2Cu . (C_6H_7N)_4 + 2H_2O$, brillante, dunkelgrüne Kristalle. Auf dieselbe Weise wie mit Picolin sind mit α-Lutidin aus $CuCl_2$ die Körper $CuCl_2 . (C_7H_9N)_2 + 2H_2O$, hellblaue Nadeln, wenig veränderlich an der Luft, und durch überschüssiges Lutidin $CuCl_2(C_7H_9N)_4 + 2H_2O$, dunkelblaue kleine Platten, sehr veränderlich an der Luft, zu erhalten. Wasserfreies $CuSO_4$ gibt mit Lutidindampf $CuSO_4(C_7H_9N)_4$. Gelöstes $CuSO_4$ gibt, mit Lutidin bis zur Wiederlösung des erst entstehenden Niederschlages versetzt, $CuSO_4(C_7H_9N)_2 + 5H_2O$, blaue, feine Nadeln. Eine Lsg. von $Cu(NO_3)_2$ erzeugt mit überschüssigem Lutidin $Cu(NO_3)_2(C_7H_9N)_4 + 6H_2O$, dunkelblaue Kristalle, l. in W. mit dunkelblauer Farbe. Cuprioxalat gibt mit Lutidin unter Mitwirkung kochenden W. $CuC_2O_4(C_7H_9N)_2 + 2H_2O$, l. mit dunkelgrüner Farbe in W., zers. sich an der Luft. Mit Collidin hat der Vf. ähnliche Verbb. nicht erhalten können, sondern die Cuprisalze haben sich durch die Base meist geschwärzt. *Ltm.*

Quecksilber.

Alois Weiskopf. Das Quecksilber und seine Gewinnung[1]). — Nach einer eingehenden Beschreibung des mineralogischen und geologischen Vorkommens des *Quecksilbers* in der Natur bespricht der Vf. das namentlich in Idria übliche Verfahren zur Isolierung des Metalls. Das Erz wird zunächst in Schachtröst-, Fortschaufelungs- oder Schüttröstöfen geröstet. Die erstgenannten Öfen sind nur für Verhüttung grober Erze, die beiden anderen Arten auch für Verarbeitung feiner Erze geeignet, namentlich die Schüttröstöfen sind am meisten im Gebrauch,

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 429—437, 465—469 (1901).

da sie die größte Menge Erz mit geringer Bedienungsmannschaft zu bewältigen gestatten. Die Kondensation der gasförmigen Röstprodd. ist schwierig und geschieht teils in U-förmigen Steinzeugröhren, die mit Wasser berieselt werden und am unteren Ende mit einem offenen Ansatz in ein Wasserbecken eintauchen, teils in Holzkammern, während die Gase durch Ventilatoren vom Ofen angesaugt werden, damit die Arbeiter keine Belästigung erfahren. Das sich in den Kondensationsanlagen sammelnde Destillationsprod., die Stupp, wird in sogenannten Stuppmühlen gepreßt und von dem größten Teil des Hg-Gehalts befreit, das gesammelte Hg wird nach Filtration durch Leder oder nach Aushebern mit einem vom Vf. sinnreich konstruierten verschließbaren Trichter direkt als Handelsprod. in eisernen Flaschen versendet. Der Preßrückstand wandert in die Öfen zurück, da er noch 15 bis 20 Proz. Hg enthält. Immerhin sind Hg-Verluste unvermeidlich, betragen aber nur noch 10 Proz. Einer gesundheitlichen Schädigung der Arbeiter kann nur durch öfteren Wechsel derselben vorgebeugt werden, da andere Mittel auf die Dauer nicht wirksam sind. Zum Schlusse erwähnt der Vf. noch eine ganz alte Gewinnungsmethode des Hg in Stadeln, die aber auch durch die Abröstung in Schüttröstöfen in Kotterbach ersetzt worden ist, und die neueste, noch nicht genügend durchgearbeitete elektrolytische Ausbringung, bei der das Erz mit alkalischer Alkalisulfidlsg. gelaugt und die gewonnene Lauge elektrolysiert wird. Zur quantitativen Bestimmung des Hg wird stets die Eschkasche Methode verwendet, die darauf beruht, daß man das Material oder das aus einer Lsg. durch H_2S gefällte HgS mit Limatura ferri mischt, destilliert und das entweichende Hg-Gas durch einen gekühlten Golddeckel festhält. *Ltm.*

W. B. Huff. Spektren des Quecksilbers [1]. — Im äußersten Violett des Bogenspektrums wurden einige neue Linien beobachtet. Bei Anwendung eines Wechselstromes zwischen Kohle und Hg in Luft und Einschaltung einer Kapazität in die sekundäre Spule wurde das Bogenspektrum verwandelt, wobei die charakteristischen Funkenspektrumlinien auftraten. Dieses Funkenspektrum wird bei Einschaltung von Selbstinduktion dem Bogenspektrum ähnlicher. Bei Entladung zwischen Hg-Elektroden zeigen sich Banden, die beim Erhitzen der Röhre verschwinden. Durch Selbstinduktion werden einige Linien auf Kosten anderer verschärft. Ändert man die Kapazität, so läßt sich das Bandenspektrum in das Linienspektrum überführen. *Lg.*

Berthelot. Beobachtungen über die Auflösung fester Metalle in Quecksilber und, allgemeiner, in den anderen geschmolzenen Metallen [2]. — Der Begriff „Auflösung" für die Auflösung von Salzen und anderen zusammengesetzten Verbb. in W. ist in gleichem Sinne nicht anwendbar auf die gleichmäßige Verteilung eines festen Metalls in einem flüssigen, z. B. *Quecksilber*. Es entsteht bei letzterem Vorgang in Wirklichkeit nach Art einer Emulsion ein halb flüssiges, halb festes Gemisch, aus dem sich bisweilen ein Amalgam nach Art koagulierbarer Stoffe abscheidet. Das spontane Festwerden gewisser Amalgame der Zahntechnik kann als solche Koagulationserscheinung aufgefaßt werden. Die Wirkung

---

[1]) Physik. Zeitschr. 2, 347—348. — [2]) Compt. rend. 132, 290—291; Ann. chim. phys. [7] 22, 320—322.

einer kleinen Hg-Menge, die allmählich in Au eindringt, stellt keinen eigentlichen Lösungsvorgang dar. Die Amalgambildung stellt somit eine Erscheinung dar, die ebensosehr sich der Einw. von W. auf kolloidale Stoffe wie der Emulsionsbildung vergleichen läßt. — Die thermochemischen Untersuchungen des Vfs. über die allotropischen Formen des Ag und seiner Amalgame[1]) lassen jede Art der Vorstellung über die Amalgambildung außer Betracht; die Ergebnisse sind hiervon unabhängig. *Gthr.*

Henry Fay und Edward North. Über die Natur der Bleiamalgame[2]). — Aus dem elektrischen Widerstande der Bleiamalgame folgerte Gressmann[3]), daß Pb und Hg ein eutektisches Gemenge bilden. Da gewisse Umstände gegen eine solche Annahme sprechen, und die Angaben über die Natur der Bleiamalgame im allgemeinen sehr schwanken, unterzogen die Vff. den Gegenstand einer erneuten Untersuchung. Sie bestimmten den Verlauf der Schmelzbarkeitskurve, oder, was praktisch dasselbe ist, die Löslichkeitskurve bei einer Reihe von Pb-Amalgamen mit Hilfe des Le Chatelierschen Pyrometers. Aus den Versuchen geht hervor, daß Hg den Smp. des Pb im Verhältnis der zugesetzten Hg-Menge erniedrigt, bis er bei einem Zusatze von etwa 35 Proz. ungefähr 190° beträgt; die Mischung entspricht dann der Formel Hg_2Pb. Bei weiterem Zusatz von Hg bleibt der Smp. konstant und beträgt etwa — 39°. Es ist daher anzunehmen, daß die Verb. dem Pb isomorph und in Pb l. ist, nicht jedoch in Hg. Beim Abpressen oder Centrifugieren eines mit Hg im Überschuß versetzten Pb-Amalgams hinterblieb ein Gemisch, das der obigen Formel ziemlich genau entsprach. Dieses Ergebnis, sowie die Untersuchung des Kleingefüges sprechen gegen das Vorhandensein eines eutektischen Gemenges. *Lg.*

Crotogino. Über Alkylammoniumamalgame[4]). — Auf die Wahrscheinlichkeit der Existenz von Amalgamen substituierter Ammoniumbasen hat bereits Le Blanc[5]) hingewiesen. Zur Darst. solcher Amalgame zersetzte Vf. die Lsgg. der Salze der Basen in einem App., bei dem als Kathode ein aus einer feinen Öffnung austretender Hg-Strahl diente; dieser führte das entstandene Amalgam mit sich in das Zersetzungsgefäß. Die nachstehenden Basen lieferten Amalgame: Methylamin, Dimethylamin, Äthylamin, Diäthylamin (in Spuren), Äthylendiamin und Hydrazin. Trimethylamin und Tetramethylammonium gaben keine Amalgame, desgleichen Guanidin und Hydroxylamin. Bei der Zers. der Amalgame bildeten sich im allgemeinen die zugehörigen Basen zurück, dagegen lieferte Dimethylammoniumamalgam kein Dimethylamin, sondern Monomethylamin und Äthan. Letzteres ist indessen nicht nachgewiesen worden. *Lg.*

Roscoe Spare und Edgar F. Smith. Die elektrolytische Trennung des Quecksilbers vom Kupfer[6]). — Zur Widerlegung der Angaben E. Goeckes, daß zur elektrolytischen Trennung des Hg vom Cu in KCN-Lsg. 16 bis 24 Stdn. erforderlich seien, und daß das Hg meist Cuhaltig ausfalle, stellten Vff. mehrere Reihen von Versuchen an, bei denen

[1]) Vgl. unter Silber. — [2]) Amer. Chem. J. 25, 216—231. — [3]) Phys. Rev. 9, 20. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 648—649. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 5, 467. — [6]) Amer. Chem. Soc. J. 23, 579—582.

das Verhältnis Hg:Cu 0,3:1 bis 1:11 betrug. Die 125 ccm betragende Lsg. enthielt 2,0 bis 7,5 g KCN; Stromdichte $N.D._{125}$ 0,01 bis 0,06 Amp.; Spannung 1,2 bis 1,9 Volt; Temperatur 60 bis 65°; Dauer $2^1/_3$ bis $4^3/_4$ Stdn. Die gefundenen Mengen stimmen mit den angewandten sehr gut überein, in allen Fällen war das Hg frei von Cu. Die Trennung des Hg ist auch, wie an einigen Beispielen gezeigt wurde, bei Ggw. von Cu und Cd, sowie von Cu, Cd und Zn durchführbar. *Lg.*

J. Koster und S. J. Stork. Die Identität des roten und des gelben Quecksilberoxyds [1]). — Vff. stellten durch Versuche fest, daß der Unterschied im Verhalten des roten und gelben *Quecksilberoxyds* gegen Oxalsäure nicht qualitativer, sondern quantitativer Art ist und um so mehr verschwindet, je feiner das rote HgO gepulvert ist. Dies steht in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen von Ostwald [2]) und Varet [3]), die nachgewiesen haben, daß beide Quecksilberoxyde identisch sind. *Gthr.*

A. Mailhe. Einwirkung von Mercurioxyd auf die wässerigen Lösungen der Metallsalze [4]). — Nach einer Mitteilung von Rose (1859 [5]) fällt *Mercurioxyd* schwache Basen aus ihren Chloridlsgg., nicht aber aus den Lsgg. der Sauerstoffsalze. Vf. gelangt bei seinen Versuchen zu wesentlich abweichenden Ergebnissen. *Zinksalze*: Auf $ZnCl_2$-Lsg. wirkt HgO ein unter Bildung eines Oxychlorids des Zn von der Zus. $ZnCl_2 . 3ZnO . 3H_2O$, sehr kleine hexagonale Blättchen. Mit $ZnBr_2$ verbindet sich HgO zu einer Verb. von der Zus. $HgBr_2 . ZnO . 8H_2O$, kristallinisches Pulver, lange, weiße, klinorhombische Prismen. Bei der Einw. von HgO auf eine sehr konz. Lsg. von $Zn(NO_3)_2$ entsteht ein weißer Niederschlag, mikroskopische, kristallinische Blättchen oder feine Nadeln von der Zus. $(NO_3)_2Hg . ZnO . H_2O$; wird durch W. leicht zersetzt. *Nickelsalze*: $NiCl_2$ gibt mit HgO ein grünes Oxychlorid der Formel $HgCl_2 . NiCl_2 . 7NiO . 10H_2O$. Bei der Einw. von HgO auf ziemlich konz. $Ni(NO_3)_2$-Lsg. entsteht $2(NO_3)_2Hg . 3NiO . 8H_2O$, grüne, mikroskopische, hexagonale Blättchen. *Kobaltsalze*: $CoCl_2$ bildet mit HgO $HgCl_2 . 3CoO . ^1/_2 H_2O$, grüne, mikroskopische, quadratische Tafeln. Mit einer konz. $Co(NO_3)_2$-Lsg. setzt sich HgO um zu $(NO_3)_2Hg . CoO . 3H_2O$, kleine rote, klinorhombische Prismen. *Kupfersalze*: Bei der Einw. von HgO auf $CuCl_2$ entsteht $CuCl_2 . 3CuO . 4H_2O$, blaues, amorphes Pulver. Mit $CuBr_2$ bildet sich $HgBr_2 . CuO . 3H_2O$, grüner, kristallinischer Niederschlag, kleine quadratische Tafeln. Auf sehr konz. $Cu(NO_3)_2$-Lsg. wirkt HgO ein unter Bildung von $(NO_3)_2Hg . CuO . 4H_2O$, blaue, quadratische Prismen, die leicht durch W. zers. werden. Auf die Sulfate des Zn, Ni, Co wirkt HgO überhaupt nicht, auf $CuSO_4$ erst nach Monaten sehr wenig ein. *Gthr.*

A. Mailhe. Einwirkung von Mercurioxyd auf die wässerigen Lösungen der Metallsalze [6]). — Vf. berichtet über die Fortsetzung seiner

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**, 394—397. — [2]) Vgl. Zeitschr. physik. Chem. **18**, 159; **34**, 495; JB. f. 1895, S. 900; f. 1900, S. 488. — [3]) Compt. rend. **120**, 622—623; JB. f. 1895, S. 900. — [4]) Compt. rend. **132**, 1273—1275; Bull. soc. chim. [3] **25**, 786—793. — [5]) Pogg. Ann. **107**, 298; JB. f. 1859, S. 223. — [6]) Compt. rend. **132**, 1560—1563; Bull. soc. chim. [3] **25**, 786—793.

Versuche über die Einw. von HgO auf wäss. *Metallsalzlsgg.* [1]) und beschreibt die nachstehenden Verbb., die bei dieser Einw. erhalten werden. *Mangansalze*: Mit $MnCl_2$ entsteht ein weißer Niederschlag von Manganohydrat, der schnell braun wird und schließlich ein gelatinöses Gemisch von Manganoxychlorid und Manganoxyduloxyd darstellt. Mit Mangannitratlsg. bildet sich $(NO_3)_2Hg.MnO.3H_2O$, weißer, kristallinischer Niederschlag, hexagonale Prismen; Manganosulfat reagiert nicht. *Cadmiumsalze*: $CdCl_2$ liefert $CdCl_2.CdO.7H_2O$, weißes amorphes Pulver, $CdBr_2$ läßt das entsprechende Bromid entstehen, $Cd(NO_3)_2$ gibt $(NO_3)_2Hg.CdO.3H_2O$, weiße, klinorhombische Prismen oder Tafeln; $CdSO_4$ bleibt unverändert. *Bleisalze*: $PbCl_2$ setzt sich mit HgO um zu $HgCl_2.2PbO.2H_2O$, weißes Pulver. *Ferrosalze*: $FeCl_2$ und HgO geben ein schwarzes Pulver, das schnell gelbbraun wird. Ferrosulfat führt zur Bildung von $(SO_4)_3Fe_2.Fe_2O_3.nH_2O$, gelbes, amorphes Pulver, das mit Hg und Mercurosulfat vermischt ist. *Ferrisalze*: Mit $FeCl_3$ entsteht ein Oxychlorid, roter gelatinöser Niederschlag, mit Ferrisulfatlsg. $SO_4Hg.2HgO$, citronengelbes, amorphes Pulver von der Zus. des Minerals Turbith, mit Ferrinitrat $(NO_3)_2Hg.HgO.H_2O$, kristallinisches Pulver, irreguläre, hexagonale Tafeln. — Die in der Hitze gefällten basischen Nitrate entsprechen den in der Kälte gefällten Verbb. bis auf Kristallwassergehalt und Kristallform. *Gthr.*

A. Kolb. Über die Reduktion der Quecksilbersalze durch Wasserstoffsuperoxyd [2]). — Vf. hat das Verhalten von *Wasserstoffsuperoxyd gegen Quecksilbersalze* studiert und gefunden, daß diese in saurer und neutraler Lsg. von H_2O_2 nicht verändert werden, daß bei Ggw. von NH_3 allein die Reduktion zu Hg unvollständig ist, in alkalischer Lsg. aber vollständig verläuft. Ist dagegen ein weinsaures Salz anwesend, so geht durch H_2O_2 in neutraler Lsg. die Reduktion bis zum Oxydulsalz, z. B. aus $HgCl_2$ entsteht HgCl in großen Kristallen. In alkalischer, auch ammoniakalischer Lsg. tritt bei Ggw. weinsauren Salzes vollständige Reduktion zu Metall ein. Vf. beabsichtigt, die Rk. zu quantitativen Trennungen zu verwenden. *Ltm.*

Utz. Untersuchungen über den Sublimatgehalt von Kalomeltabletten [3]). — Vf. hat in Kalomeltabletten, die aus einer Mischung von Hg_2Cl_2 und Milchzucker hergestellt waren, den Gehalt an $HgCl_2$ bestimmt, indem er die Tabletten mit w. 90%igem A. behandelte und in dem Filtrat $HgCl_2$ auf gewichts- oder maßanalytischem Wege ermittelte. Der $HgCl_2$-Gehalt schwankte, entsprechend der mehr oder minder langen Aufbewahrung der Tabletten, zwischen 0,7 und 0,36 Proz. *Tr.*

G. Meillère. Bestimmung des Quecksilbers in den antiseptischen Lösungen des Quecksilberchlorids, -jodids und -cyanids [4]). — Zur Bestimmung des Hg in Lsgg. von HgJ_2 und $HgCl_2$ werden diese Salze mit Ä. oder Essigäther ausgeschüttelt und die Verdampfungsrückstände gewogen oder diese und andere Hg-Salze werden in den eingeengten oder verdampften und mit W. aufgenommenen Lsgg. zu Hg red., die

---

[1]) Vgl. voranstehendes Referat. — [2]) Chemikerzeit. 25, 21. — [3]) Apoth.-Zeitg. 16, 561—562. — [4]) J. Pharm. Chim. [7] 14, 356—359.

Suspensionen centrifugiert und die Rückstände gewogen. *Quecksilbercyanide* finden sich verhältnismäßig rein, *Oxycyanide* mit Cyanid verunreinigt im Handel. Man bestimmt das Cyanid nach Überführung ins Chlorid durch Titration, das Oxychlorid durch Titration mit J in Ggw. von überschüssigem Alkalicarbonat. Vf. teilt die Zus. einer für Sterilisationszwecke vorteilhaften $Hg(CN)_2$-Lsg. mit: 500 g $Hg(CN)_2$ + 100 g Borax + 6000 g W., mit Poirrier-Orange gefärbt. *Gthr.*

Utz. Volumetrische Bestimmung löslicher Quecksilberverbindungen, besonders des Sublimats [1]). — Vf. hat zu diesem Zweck ein Verfahren benutzt, welches von Archetti [2]) herrührt und auf folgender Rk. beruht. $HgCl_2 + NH_3 = NH_2HgCl + HCl$. Läßt man NH_3-Fl. zu $HgCl_2$-Lsg. in Ggw. von Phenolphtaleïn fließen, so entsteht zunächst ein weißroter Niederschlag, der beim Rühren wieder weiß wird, bis schließlich mit dem Ende der Rk. die überstehende Fl. sich rötlich färbt. Bei Ausführung der Bestimmung digeriert man den Verbandstoff mit einer $^1/_2$ %igen NaCl-Lsg. bei 70 bis 80° und titriert den nach mehrstündigem Stehen eventuell filtrierten Auszug in Ggw. von Phenolphtaleïn mit $^1/_{10}$ n-NH_3 (1 ccm = 0,00271 g $HgCl_2$). *Tr.*

Jehn. Volumetrische Bestimmung löslicher Quecksilberverbindungen, besonders des Sublimats [3]). — Bezugnehmend auf eine Mitteilung von Utz [4]) teilt Vf. mit, daß die Präcipitatbildung gemäß der Gleichung $HgCl_2 + 2\,NH_3 = HgH_2NCl + NH_4Cl$ stattfindet. Bei 1 Mol. NH_3 bleibt die Fl. noch deutlich sauer, Rotfärbung durch den Indicator tritt erst nach Verbrauch von 2 Moll. NH_3 ein. Die Berechnung ist dem entsprechend zu ändern. *Tr.*

Judson F. Clark. Über den toxischen Wert des Mercurichlorids und seiner Doppelsalze [5]). — Eine für den JB. geeignete kürzere Zusammenfassung läßt sich nicht geben. Die verschiedenen untersuchten Kleinlebewesen verhalten sich gegen $HgCl_2$ und dessen Doppelsalze nicht gleich. Allgemeine Schlüsse, die in chemischer Beziehung Bedeutung hätten, lassen sich nicht ziehen. *Lg.*

N. Tarugi. Über Quecksilberoxychloride [6]). — Vf. prüfte die vorliegenden Angaben über die Oxychloride des Hg nach und fand, daß die bisher beschriebenen keine einheitlichen Körper sind. Es gelang ihm, mehrere Oxychloride rein darzustellen. Bringt man Stückchen reinen Marmors von zuckerartigem Gefüge in $HgCl_2$-Lsgg., so entstehen, je nach deren Konz. Oxychloride von der Zus. $HgCl_2 . 3\,HgO$, $HgCl_2 . 2\,HgO$ und $HgCl_2 . HgO$. Während sich ersteres in einer konz. Lsg. bildet, entstehen die beiden anderen, wenn man die $HgCl_2$-Lsg. mit der doppelten bzw. dreifachen Menge W. verd. $HgCl_2 . 3\,HgO$ wird in gelben Kriställchen, $HgCl_2 . 2\,H_2O$ in feinen, schwarzen, bis zu 1 cm langen Kristallen erhalten; $HgCl_2 . HgO$ kristallisiert mit roter Farbe. Bei Anwendung von gefälltem $CaCO_3$ oder gewöhnlichem Marmor entstehen die beschriebenen Oxychloride merkwürdigerweise nicht, sondern Gemische. *Lg.*

---

[1]) Pharm. Centr.-H. **42**, 81—82. — [2]) Boll. chim. farm. 1900, S. 765. — [3]) Pharm. Centr.-H. **42**, 161. — [4]) Daselbst, S. 81; vgl. das vorangehende Referat. — [5]) J. physic. Chemistry **5**, 289—316. — [6]) Gazz. chim. ital. **31**, II, 313—320.

Emil Zdarek. Über Hydrargyrum bichloratum ammoniatum und Hydrargyrum tannicum oxydulatum [1]). — Vf. zeigt, daß, wenn man den *weißen Quecksilberpräcipitat* nach der Vorschrift des österreichischen Arzneibuches (VII) darstellt, das Präparat in seiner Zus. nur wenig von der durch die Formel NH_2HgCl geforderten abweicht. Weiterhin gibt Vf. Analysen von selbstbereitetem *gerbsaurem Quecksilberoxydul*, dessen Zus. der Formel $C_{14}H_8Hg_2O_9$ entsprach, ein Umstand, der bei den Handelsprodd. nicht zutrifft. Zur Darst. eines guten Präparates ist nach Vf. ein andauerndes Verreiben von $Hg_2(NO_3)_2$, Gerbsäure und W. unerläßlich. *Tr.*

D. Dobrosserdow. Über die Modifikationen des Quecksilberjodids [2]). — Vf. stellt die Resultate der Versuche anderer Forscher zusammen, aus denen hervorgeht, daß im allgemeinen die rote quadratische Modifikation von HgJ_2 eine weniger verbreitete Form darstellt als die gelbe, wenn sie auch bei mittleren Temperaturen beständiger ist. (Als Mineral tritt das HgJ_2 in der roten Modifikation auf.) Er untersuchte daher die Einw. der Temperaturerniedrigung auf das rote HgJ_2 und fand, daß es sich beim Abkühlen durch feste CO_2 allmählich in die gelbe Modifikation verwandelt. *Lw.*

D. Dobrosserdow. Über die Doppelsalze von Quecksilberjodid und den Jodiden des Nickels und Kobalts [3]). — Da es Vf. früher gelungen ist, das Salz $MnJ_2 . 2HgJ_2 . 6H_2O$ darzustellen, so erwartete er analoge Verbb. beim Ni und Co. Tatsächlich erhielt er das Doppelsalz $NiJ_2 . 2HgJ_2 . 6H_2O$, prismatische, schmutziggrüne Kristalle, hygroskopisch, in A. und Aceton ohne Zers. ll., durch W. leicht zers., wobei sich HgJ_2 abscheidet. Aus der Mutterlauge dieses Doppelsalzes scheidet sich das Doppelsalz $NiJ_2 . HgJ_2 . 6H_2O$ ab, schmutziggrüne Kristalle, hygroskopisch, durch W. unzersetzlich, in A. und Aceton ll. — Analog wurde das Doppelsalz $CoJ_2 . 2HgJ_2 . 6H_2O$ erhalten, oktaëdrische, schmutzigrote Kristalle, durch W. zersetzbar, in A. und Aceton unverändert ll. Daneben wurde ein Doppelsalz erhalten, das durch W. nicht zers. wird und welches Vf. für die Verb. $CoJ_2 . HgJ_2 . 6H_2O$ hält. *Lw.*

D. Dobrosserdow. Über die Typen der Doppelsalze von Quecksilberjodid mit anderen Metalljodiden im Zusammenhang mit der Wertigkeit derselben [4]). — Vf. stellt die Ergebnisse seiner eigenen Untersuchungen und derjenigen anderer Forscher über die Doppelsalze von HgJ_2 zusammen und findet, daß man sie alle als Salze zweier komplexer Säuren, deren „Anhydrid" das HgJ_2 ist: $HHgJ_3 = HgJ_2 + HJ$ und $H_2HgJ_4 = HgJ_2 + 2HJ$, betrachten kann. Die Salze der ersteren Säure fallen zuerst aus der Mutterlauge aus und werden durch W. zers., die Salze der zweiten kristallisieren nach der ersten aus und werden durch W. nicht zers. Es sind Anzeichen dafür vorhanden, daß diese Säuren auch im freien Zustande, wenigstens in Lsg., existieren können. *Lw.*

Albert Granger. Über ein Quecksilberantimonjodid [5]). — Beim 20stündigen Erhitzen von 40 g Hg mit 120 g SbJ_3 im geschlossenen

---

[1]) Pharm. Post 34, 837—840. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 33, 384—387. — [3]) Daselbst, S. 303—309. — [4]) Daselbst, S. 387—392; vgl. auch JB. f. 1900, S. 494 f. — [5]) Compt. rend. 132, 1115—1116; Bull. soc. chim. [3] 25, 623—625.

Rohr auf 300° erhält man ein Gemenge von *Quecksilberjodid* und *Quecksilberantimonjodid*, welchem HgJ_2 durch warme $NaNO_3$-Lsg. entzogen wird. Es hinterbleibt eine graue, glänzende, deutlich kristallinische Verb., die etwas J eingeschlossen enthält. Das Quecksilberantimonjodid, $Hg_5Sb_4J_4$ oder $Hg_3Sb_4 . 2\,HgJ_2$, stellt nach Kristallform, Glanz und Farbe dem Grauspießglanz ähnliche Kristalle oder ein Pulver mit rötlichem Schein dar. Beim Erhitzen der Verb. entweichen HgJ_2 und Hg, während Sb hinterbleibt. Br und Cl reagieren mit der Verb., HCl bleibt ohne Einw. HNO_3, H_2SO_4, Königswasser und $FeCl_3$-Lsg. wirken unter Zers. ein. Mit Zn und SO_2 entstehen SbH_3, ZnJ_2 und Zinkamalgam. *Gthr.*

H. Pélabon. Einwirkung von Wasserstoff auf Quecksilbersulfid [1]). — Kristallisiertes *Quecksilbersulfid* wird von H schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur angegriffen; die Rk. ist schon bei 280° deutlich, doch außerordentlich langsam. Nach 45 tägigem Erhitzen von $HgS + H$ im geschlossenen Gefäß auf 280° befanden sich im Gasgemisch, nachdem es auf Zimmertemperatur abgekühlt war, 17 Proz. H_2S. Vf. hat das Verhalten von $HgS + H$, und zwar in Ggw. und in Abwesenheit von überschüssigem Hg, bei Temperaturen über 280° geprüft. Bei 360° wurde das Gleichgewicht in 90 Stdn. erreicht. Bringt man in das Rk.-Gefäß Hg, HgS und H_2S, so tritt die Umkehr der Rk. ein, und bei 360° wird dasselbe Gleichgewicht (79 Proz. H_2S im Gemisch) erreicht. Es enthält das Gemisch im Gleichgewicht bei 360° 78,67, bei 440° 85,29 und bei 540° 92,10 Proz. H_2S, und zwar wird das Gleichgewicht bei höheren Temperaturen schneller erreicht. Der Anfangsdruck ist in Ggw. von überschüssigem Hg ohne Einfluß auf die Zus. des Gasgemisches, jedoch nicht bei Abwesenheit von überschüssigem Hg; dann war das Gleichgewicht überhaupt ein anderes. Bei der Rk. $H_2S + Hg$ ohne überschüssiges HgS ist der Gehalt an H_2S beim Gleichgewicht kleiner als bei überschüssigem Hg. *Gthr.*

P. C. Ray. Über Mercuronitrit [2]). — Läßt man HNO_3 (D. 1,041) über Hg einige Stunden stehen, so überzieht sich dieses mit einer Kruste von Nitrit, die den weiteren Angriff der Säure verhindert. Entfernt man das Salz jedesmal, wenn die Einw. der Säure aufgehört hat, so lassen sich leicht größere Mengen des Salzes erhalten. Man reinigt es von dem anhaftenden fein verteilten Hg, sowie von Mercuronitrat, indem man das Salz mit W. zum Sieden erhitzt, die Lsg. filtriert und unter Umrühren erkalten läßt; dabei fällt es als feines Kristallmehl aus. Beim Erhitzen mit W. zers. sich etwa 18 Proz. des Nitrits zu Nitrat und Hg. *Darstellung von Äthylnitrit und Nitroäthan.* Digeriert man 120 g $Hg_2(NO_2)_2$ mit 69 g Jodäthyl auf dem Wasserbade, so destilliert Äthylnitrit, dessen Menge nur gering ist; sie betrug in einem Falle 5,1 g. Erhitzt man im Ölbade weiter, so erhält man bis 113,5° (unkorr.) ein Gemisch von Nitroäthan und Äthylnitrit, zwischen 113,5 und 114° geht fast reines Nitroäthan über. Wird $Hg_2(NO_2)_2$ über 100° erhitzt, so entwickelt es NO. Im geschlossenen Rohr bildet es bei 190 bis 210° mit Jodäthyl ein Sublimat von Mercurojodid, das alle Farbentöne zwischen Citronengelb und Schwarzbraun annehmen kann. Versetzt man

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 25, 777—785. — [2]) Ann. Chem. 316, 250—256.

eine Lsg. von $Hg_2(NO_2)_2$ mit einem Überschuß von NaCl-Lsg., filtriert und überläßt das Filtrat der freiwilligen Verdunstung, so scheidet sich zunächst ein orangefarbener, kristallinischer Niederschlag, sodann schwarze, dem Jod ähnliche Blättchen ab. Diese Ausscheidungen, deren Trennung jedoch nicht gelang, sind Oxychloride von der Formel $HgCl_2 . 2 HgO . 1/2 H_2O$. Beim Behandeln mit NaOH geht die dunkle Modifikation in die orangegelbe über. *Lg.*

Max Emmel in München. Verfahren zur Herstellung in Wasser leicht auflösbarer, Metalle nicht angreifender Quecksilbersalzpräparate. [D. R.-P. Nr. 121656][1]). — Ein in W. leicht l. Desinfektionsmittel aus Metall nicht angreifenden Hg-Salzen, wie *Quecksilbercyanid*, *Quecksilberoxycyanid*, *Quecksilberparaphenolsulfonat*, erhält man durch Vermischen dieser Salze mit Alkalicarbonaten oder -bicarbonaten. *Gthr.*

Franzesco Angelico. Über die Bereitung der Fulminate[2]). — An Stelle des bisher gebräuchlichen Verfahrens zur Darst. von Knallquecksilber — Einw. von A. auf eine Lsg. von Hg in HNO_3 — schlägt Vf. die folgende Methode vor, die möglicherweise auch für die fabrikmäßige Herstellung geeignet ist. Man fügt zu der Lsg. von Hg in überschüssiger, verd. HNO_3 eine konz. wäss. Lsg. von Malonsäure und, wenn erforderlich, einige Tropfen $NaNO_2$-Lsg. Unter Erwärmung und Entw. von CO_2 scheidet sich Knallquecksilber ab, das durch Umkristallisieren aus sd. W. gereinigt wird. Die Rk. verläuft wahrscheinlich derart, daß sich aus Malonsäure, $CH_2(COOH)_2$, zuerst Isonitrosomalonsäure, CNOH $(COOH)_2$, und aus dieser Isonitromalonsäure, $C(NOOH)(COOH)_2$, bildet. Diese geht unter Abspaltung von CO_2 zunächst in Isonitroessigsäure, CH(NOOH)COOH, und schließlich in Isonitromethan, $CH_2:NOOH$, über, das nach Nef Knallsäure gibt. Ersetzt man Malonsäure durch Cyanessigsäure, so bildet sich kein Knallquecksilber, sondern ein in W. und HNO_3 unl. Salz, das 4,35 Proz. C, 0,66 Proz. H, 6,20 Proz. N und 73,70 Proz. Hg enthält und dessen Konstitution noch festzustellen ist. Mit H_2S behandelt, geht es in einen bei etwa 95° schm. weißen Körper und in HgS über. *Lg.*

Dr. Ugo Alvisi in Rom. Zündsatz aus Knallquecksilber und Ammoniumperchlorat. [D. R.-P. Nr. 124103][3]). — Dem *Knallquecksilber* oder solches enthaltenden Zündsätzen wird *Ammoniumperchlorat* beigemischt. *Gthr.*

P. Guigues. Vergiftung durch Quecksilber[4]). — Bei einer Untersuchung von *Wein* auf *Quecksilber* gelangte Vf. zu guten Ergebnissen, indem er hierbei das Verfahren von Ludwig zum Nachweis von Hg im Harn[5]) anwandte. 100 ccm Wein wurden mit 2 bis 3 g Zn-Pulver einige Minuten auf 60° erhitzt und nach mehrtägigem Stehen filtriert, der Rückstand wurde gewaschen und nach dem Trocknen bei 90° in ein an einem Ende zugeschmolzenes Verbrennungsrohr gebracht. Auf den Rückstand folgte ein Asbestpfropfen, eine Schicht CuO, dann Zn-Pulver und schließlich wieder Asbest. Das Rohr wurde hinter dem

---

[1]) Patentbl. 22, 961. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 10, I, 476—478. — [3]) Patentbl. 22, 1511. — [4]) J. Pharm. Chim. [6] 13, 454—458. — [5]) Dragendorff, Toxikologie, 1886, S. 582.

letzteren Pfropfen zu einer 25 cm langen feinen Röhre ausgezogen und im Verbrennungsofen, mit dem reinen Zn beginnend, erhitzt. Das metallische Hg sammelte sich in dem kalten verengten Rohr in Form mit der Lupe erkennbarer Hg-Kügelchen, die in HgJ_2 übergeführt oder gewogen wurden. *Gthr.*

Richard Firbas. Zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers in Emplastrum Hydrargyri [1]). — Nach Vf. ist die Hg-Bestimmung in genanntem *Pflaster* nach Glücksmanns Kalomel- und Oxalatmethode unter Beachtung gewisser Modifikationen sehr verläßlich und genau. Je länger ein Pflaster bei der Bereitung, Streichung oder nachher der Wärme ausgesetzt wird, um so mehr sinkt dessen Hg-Gehalt. Die meisten käuflichen Hg-Pflaster zeigen daher nicht den vorgeschriebenen Hg-Gehalt. Wird das Pflaster in geschlossenen Kartons oder Blechbüchsen aufbewahrt, so bleibt sein Hg-Gehalt konstant. *Tr.*

Silber. Gold.

Christian Göttig in Wilmersdorf bei Berlin. Verfahren zur Versilberung durch Eintauchen oder Anreiben. [D. R.-P. Nr. 118922] [2]). — Wirksame und haltbare *Versilberungsgemische* erhält man durch Zusatz von Cl abgebenden Verbb., wie Eisen-, Kupfer- und Zinnchlorid, zu einem Gemisch von Alkalisalzen und AgCl, welch letzteres durch diese Zusätze nicht verändert wird. Nach einem Zusatzpatent [3]) können die Alkalisalze durch die Halogenverbb., besonders die Chloride der Erdalkalimetalle, der Metalle der Mg- bzw. Al-Gruppe, mit Vorteil ersetzt werden. *Gthr.*

Berthelot. Wasserstoff und Silber [4]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre nach anderer Quelle berichtet [5]). *Gthr.*

V. von Cordier. Über die Einwirkung von Brom auf metallisches Silber im Lichte und im Dunkeln [6]). — Es hat sich gezeigt, daß im allgemeinen von *Silber* im Dunkeln mehr *Brom* aufgenommen wird als im Lichte irgend welcher Beschaffenheit, eine Erscheinung, die sicher durch Umkehrung der Rk. durch die Lichteinwirkung eintritt. Dagegen ist keine Abgabe von Br bei weiterer Belichtung des, sei es im Dunkeln, sei es im Lichte, bromierten Silbers zu bemerken. *Ltm.*

Jouniaux. Über die Einwirkung von Silber auf Bromwasserstoffsäure und über die umgekehrte Reaktion [7]). — Erhitzt man reines *Silber* in einer Atm. von trockenem *HBr*, so läßt die anfangs sehr große Reaktionsgeschwindigkeit bald nach, um schließlich gleich Null zu werden. Das Gasgemisch bleibt alsdann konstant zusammengesetzt, selbst wenn die Erhitzungsdauer unter den verschiedensten Bedingungen verlängert wird. Wird AgBr in einer H-atm. red., so nimmt der Gehalt des Gasgemisches an HBr bis zu einem Grenzwert zu, der von der weiteren Versuchsdauer unabhängig ist. Der Gehalt des Gasgemisches an HBr

[1]) Pharm. Post **34**, 813—816. — [2]) Patentbl. **22**, 524. — [3]) Daselbst, S. 1268. — [4]) Ann. chim. phys. [7] **22**, 305—307. — [5]) Compt. rend. **131**, 1169—1170; JB. f. 1900, S. 498. — [6]) Wien. Akad. Ber. **110**, IIb, 621—630; vgl. auch JB. f. 1900, S. 499. — [7]) Compt. rend. **133**, 228—231; vgl. daselbst **132**, 1270—1272; dieser JB., S. 535.

im Gleichgewicht ist um so größer, je geringer der Anfangsdruck ist. Das Studium des Temperatureinflusses auf die Grenzzustände der beiden umkehrbaren Rkk. Ag + HBr $\rightleftarrows$ AgBr + H ergibt, daß sich die Grenzzustände zwischen 0 und 700° miteinander vermischen. Es finden sich im Gemisch bei 448° etwa 3 und bei 700° 15,04 Proz. HBr. Vf. berechnet die Differenz der mol. Bildungswärmen von AgBr und HBr zu 13700 cal. und vergleicht hiermit den von Berthelot thermochemisch gemessenen Wert 14800 cal. *Gthr.*

Berthelot. Über die Anfänge der chemischen Verbindung. Vereinigung von Silber mit Sauerstoff[1]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre nach anderer Quelle berichtet[2]). *Gthr.*

Berthelot. Kohlenoxyd und Silber[3]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre nach anderer Quelle berichtet[4]). *Gthr.*

Berthelot. Über die Anfänge der chemischen Verbindung. Allotropische Zustände des Silbers[5]). — Vf. hat die Wärmeentw. gemessen, die beim Auflösen der verschiedenen allotropischen Modifikationen des *Silbers* in stets gleichen Mengen reinen Quecksilbers bei gewöhnlicher Temperatur (9 bis 14°) beobachtet wird. 2 g Ag wurden in 1,3125 bis 1,3135 kg (etwa 100 ccm) Hg gelöst. Aus der Temperaturerhöhung, die bei allen Versuchen beobachtet wurde und sich bis auf 0,75° belief, wurden die Wärmemengen ermittelt und auf 108 g Ag umgerechnet, wobei die nachstehenden Werte erhalten wurden. 1. Für dünnes Blattsilber: + 2,03 cal.; 2. für dasselbe Blattsilber, nachdem es 20 Stdn. bei 500 bis 550° im O-Strom erhitzt worden war: + 0,47 cal.; 3. für Ag in schönen, glänzenden Kristallnadeln, die durch langsame Elektrolyse einer Lsg. von $AgNO_3$ in 10 Tln. W. erhalten waren: + 0,10 cal.; 4. für Ag, das aus $AgNO_3$-Lsg. auf Cu-Blech niedergeschlagen und über H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur, bzw. bei 120° getrocknet wurde: + 1,19, bzw. + 0,76 cal. Erhitzt man dieses graufarbige Ag bis zur dunkeln Rotglut, so wird es weiß und glänzend, ohne an Gew. zu verlieren. Es ist von größter Reinheit und frei von Spuren fremder Metalle. 5. Für Ag der letzteren Darstellungsweise nach dem Erhitzen bis zur dunkeln Rotglut + 0,08 cal. Die Modifikationen 3 und 5 scheinen identisch oder ohne merkliche Wärmetönung ineinander überführbar zu sein, so daß sich wenigstens 4 Modifikationen ergeben würden. — Bei der Berechnung der Wärmetönungen von Rkk. ist es daher, wie Vf. an der Hand dieser calorimetrischen Messungen an den Oxyden des Ag näher erläutert, unerläßlich, die allotropische Modifikation zu berücksichtigen, in welcher die reagierenden Stoffe abgeschieden werden oder in eine Rk. eintreten. *Gthr.*

Berthelot. Studien über die Verbindungen des Silbers mit dem Quecksilber[6]). — Es wurden die *Amalgame* des *Silbers*, HgAg und Hg_2Ag, erhalten durch Verreiben der berechneten Mengen beider Metalle, und

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 22, 289—300. — [2]) Compt. rend. 131, 1159—1166; JB. f. 1900, S. 498. — [3]) Ann. chim. phys. [7] 22, 300—303. — [4]) Compt. rend. 131, 1167—1169; JB. f. 1900, S. 503. — [5]) Compt. rend. 132, 234—241; Ann. chim. phys [7] 22, 307—316, 317; vgl. Compt. rend. 131, 1159—1166; JB. f. 1900, S. 498. — [6]) Compt. rend. 132, 241—243; Ann. chim. phys. [7] 22, 317—320.

das durch Ausfällen von Ag aus $AgNO_3$-Lsg. mittels Hg erhaltene, in großen Nadeln kristallisierende Amalgam Hg_7Ag_6 (Dianenbaum) in so viel Hg eingetragen, daß auf 2 g Ag des Amalgams 1313 g Hg entfielen. Aus den beobachteten Temperaturänderungen erhält man durch Rechnung, je nachdem vom Blattsilber oder von Silberkristallen ausgegangen wird[1]), die folgenden Bildungswärmen: für Hg + Ag 2,36 bzw. + 0,23 cal.; für Hg_2 + Ag + 1,53 bzw. — 0,40 und für $Hg_{7/6}$ + Ag + 2,17 bzw. + 0,24 cal. Mit steigendem Ag-Gehalt wächst die Wärmeabgabe (Hg_2Ag = + 1,53, Hg_2Ag_2 = + 4,72, Hg_7Ag_6 = + 13,02 cal.). Legt man der Berechnung Hg in festem Zustande zugrunde, so werden die Werte der Bildungswärmen der Amalgame für gewöhnliches Ag positiv, für kristallisiertes Ag negativ. Letzteres würde demnach geringe chemische Affinität zum Hg besitzen. Nach dem Vf. scheinen Hg und Ag wie ein Gemenge isomorpher Salze in jedem Mischungsverhältnis miteinander zu kristallisieren. *Gthr.*

Berthelot. Über die elektrochemischen Beziehungen der allotropischen Zustände der Metalle, besonders des Silbers[2]). — Die theoretische Überlegung läßt bei der Schaltung der verschiedenen allotropischen Formen des *Silbers* gegeneinander einen elektrischen Strom möglich erscheinen. Schaltet man einen Ag-Draht gegen einen anderen Ag-Draht oder gehämmertes, dünnes Silberblech in $AgNO_3$-Lsg., so entsteht kein Strom. Schaltet man dagegen gegen Silberblech (amorphes Ag) die vier vom Vf. beschriebenen allotropischen Formen des Ag[3]), so entsteht ein Strom, wobei das Ag-Blech infolge seiner größten Oxydationswärme positiv wird. Der Strom bleibt nicht konstant und verschwindet nach 4 bis 5 Min. ganz, weil auf der Oberfläche der verschiedenen allotropischen Modifikationen durch den Strom sich die gleiche Ag-Modifikation niederschlägt. Eine Messung der EMK ist aus diesem Grunde und auch deshalb nicht möglich, weil die Beimengung kleiner Mengen amorphen Silbers zu den vier Ag-Modifikationen die Messungen an sich unsicher macht. *Gthr.*

A. Hollard. Bestimmung des Silbers in schwefelhaltigen Mineralien[4]). — In *silberarmem Kupferkies* bestimmt man *Silber* so, daß man 100 g des Erzes mit 100 ccm H_2SO_4 und 300 ccm eines Gemisches von 3 Voll. 36grädiger HNO_3 und 1 Vol. 22grädiger HCl zers. (dabei soll aller S als SO_2 entweichen?) und dann abraucht bis zum Verschwinden der H_2SO_4-Dämpfe. Der Rückstand wird mit einem Gemische von 75 ccm W., 5 ccm HCl und 20 ccm HNO_3 aufgenommen. Bei einem starken Gehalt an Pb dagegen behandelt man den Rückstand, um $PbSO_4$ zu lösen, mit NaOH von 12° Bé. Der in beiden Fällen unl. gebliebene Rückstand, der alles Ag enthält, wird mit sd. W. gewaschen, dann zur Lsg. des Ag mit KCN behandelt, die Lsg. filtriert, auf 250 ccm verdünnt und bei 0,05 Amp. elektrolysiert. Das ausgeschiedene Ag wird in 100 ccm HNO_3 (1 : 1) gelöst, zur Vertreibung der Stickoxyde gekocht und, nach Abkühlen der Lsg. das Ag nach Volhard titriert. — *Silberarmen*

[1]) Vgl. das vorangehende Referat. — [2]) Compt. rend. **132**, 732—734; Ann. chim. phys. [7] 23, 49—51. — [3]) Vgl. Compt. rend. **132**, 234—241; dieser JB., S. 528. — [4]) Ann. Chim. anal. appl. **6**, 251—253; Ref. Chem. Centr. **72**, II, 501—502.

Bleiglanz, und zwar auch 100 g, zers. man mit einem Gemisch von 140 ccm HNO_3 und 600 ccm W. Die unfiltrierte Lsg. wird mit einigen Tropfen einer gesättigten $PbCl_2$-Lsg. versetzt und auf 80° erwärmt, wodurch sich Ag als AgCl ausscheidet. AgCl wird filtriert und wie oben beschrieben weiter behandelt. *Ltm.*

O. Brunck. Die Cyanverbindungen des Silbers und des Kupfers in der Gewichtsanalyse [1]). — Vf. fand, daß bei der Bestimmung von *Silber* neben *Kupfer*, welche durch Fällung einer cyankaliumhaltigen Lsg. mit HNO_3 unter gelindem Erwärmen geschieht, leicht auch etwas Ag gelöst wird, da: $AgCN + HNO_3 \rightleftarrows AgNO_3 + HCN$. Wenigstens müßte ein *bestimmter* Überschuß an freier HNO_3 in der Lsg. eingehalten werden, um den Fehler auf ein Minimum herabzudrücken. Auch eine elektrolytische Trennung von Ag und Cu in KCN-Lsg. durch Beachtung der verschiedenen Zersetzungsspannungen ist mindestens dann schwierig und ungenau, wenn wenig Ag neben sehr viel Cu zu bestimmen ist. Dann führt aber ein Verfahren des Vfs. zum Ziele, welches darauf beruht, daß durch einen großen Überschuß an KCN die schon geringe Konz. der $Cu^{\cdot\cdot}$ auf praktisch Null herabgedrückt wird. Es ist selbst dann möglich, bei höherer Spannung, z. B. über 4 Volt, und Stromdichten bis 0,5 Amp. pro qdcm nur Silber abzuscheiden, nur bei sehr großen Kupfermengen sollen 0,25 Amp. nicht überschritten werden. *Ltm.*

Launcelot W. Andrews. Über eine Silbertitriermethode [2]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre berichtet [3]). *Ltm.*

W. H. Fulweiler und Edgar F. Smith. Die Fällung und Trennung des Silbers auf elektrolytischem Wege [4]). — Vff. zeigen, daß das Verfahren zur Trennung des Ag aus KCN-Lsg. auch bei Ggw. der fünffachen Menge Cu, sowie bei Ggw. von Cu und Cd und selbst von Cu, Cd, Zn und Ni brauchbar ist. Der Zusatz an KCN betrug 2 bis 4 g in 125 ccm Fl., die Stromdichte $N.D._{125}$ 0,02 bis 0,03, die Temperatur 55 bis 65°, die Dauer $3^1/_4$ bis 6 Stdn. Es ist jedoch zweckmäßig, eine Temperatur von 75 bis 80° anzuwenden, um Mitfällung des Cd zu verhindern. Ni scheint die Fällung des Ag ein wenig zu verzögern. *Lg.*

M. G. Levi. Über die basische Energie des Silberoxyds in Lösung [5]). — Das für die Versuche verwendete Ag_2O wurde dargestellt, indem eine Lsg. von $AgNO_3$ mit K_2CO_3-Lsg. versetzt und der Niederschlag so lange ausgewaschen wurde, bis er keine Flammenrk. mehr gab. Dieses Präparat wurde 14 Tage lang unter häufigem Umschütteln mit W. in Berührung gelassen und dann der Gehalt der wäss. Lsg. an Ag sowohl durch Titration mit $^1/_{100}$ n-Rhodanammonium als auch gravimetrisch als AgCl ermittelt. Dabei wurden in 1 l gefunden 0,0651 g Ag_2O bzw. 0,0701 AgOH; es gebraucht demnach 1 Tl. Ag_2O etwa 15360 Tle. W. zur Lsg. Die Leitfähigkeit wurde nach der Methode von Kohlrausch bei einer Temperatur von 25° gemessen. In der nachstehenden Tabelle bedeutet V die Anzahl der Liter, in denen 1 Mol AgOH gelöst ist, μ die

[1]) Ber. 34, 1604—1609. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 26, 175—185. — [3]) Vgl. JB. f. 1900, S. 497. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 23, 582—585. — [5]) Gazz. chim. ital. 31, II, 1—3.

mol. Leitfähigkeit, m den Dissoziationsgrad, der berechnet ist, indem μ_∞ als Wert für die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen Ag und OH $(59,1 + 170 = 229,1)$ angenommen ist, k die aus der Ostwaldschen Formel $k = \frac{m^2}{V(1-m)}$ berechnete Dissoziationskonstante.

V	μ.	m	$100\,k$
1783	88,79	0,387	0,013
3566	103,77	0,453	0,0105
7132	126,94	0,554	0,0097
14264	165,46	0,722	0,013

Im Mittel: $100\,k = 0,0115$.

AgOH ist demnach eine ziemlich schwache Base; es übertrifft in der Stärke das $NH_4.OH$, steht jedoch unter dem Trimethylamin und dem Methyldiäthylamin. *Lg.*

Adolf Baeyer und Victor Villiger. Über die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Silberoxyd[1]). — Thénard[2]) hatte gefunden, daß Ag_2O aus H_2O_2-Lsgg. unter allen Umständen mehr Sauerstoff entwickelt, als H_2O_2 für sich es tut, und daß unter geeigneten Bedingungen alles Ag_2O zu Ag reduziert wird. — Berthelot[3]) hat dagegen behauptet, daß H_2O_2, wenn es nur genügend verd. ist, in Berührung mit Ag_2O nur ebensoviel Sauerstoff bildet, als es selbst zu entwickeln vermag, während dabei Ag_2O nach der Gleichung $3\,Ag_2O = Ag_4O_3 + Ag_2$ sich spalten sollte. Die Vff. haben nun Thénards Angaben vollkommen bestätigen können: je größer der Überschuß an H_2O_2 ist, und je langsamer H_2O_2 zu Ag_2O unter Schütteln oder Verreiben zugebracht wird, um so vollkommener wird Ag_2O zu Ag red., sonst umkleidet das gebildete Ag das Ag_2O und zers. katalytisch schließlich alles H_2O_2. Die Bildung eines Oxydes Ag_3O_4 konnte nicht beobachtet werden. Dagegen zeigte es sich, daß der Sauerstoff lange Zeit in übersättigter Lsg. bleibt, welche sich nur sehr allmählich zers. *Ltm.*

Berthelot. Neue Untersuchungen über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Silberoxyd[4]). — Auf Grund neuer Versuche, die Vf. mitteilt, und in Übereinstimmung mit früheren Erfahrungen gelangt Vf. zu folgender Vorstellung von dem Verlauf der Einw. des *Wasserstoffsuperoxyds* auf *Silberoxyd.* Zunächst entsteht gemäß der Gleichung $Ag_2O + H_2O_2 = Ag_2O_2 + H_2O$ ein außerordentlich unbeständiges *Dioxyd*, Ag_2O_2, das dann gleichzeitig nach zwei Richtungen hin zerfällt. Aus einem Teil entstehen Ag und O nach der Gleichung $Ag_2O_2 = Ag_2 + O_2$, aus einem anderen Teil Ag_2O und O nach der Gleichung $Ag_2O_2 = O + Ag_2O$, wobei letzteres mit einem Teil des Dioxyds zu einem *Sesquioxyd*, Ag_4O_3, zusammentritt. Die Summe der Umsetzungen wird dargestellt durch die Gleichung: $3\,Ag_2O + 3\,H_2O_2 = Ag_4O_3 + Ag_2 + 3\,H_2O + O_3$. Bei weniger vorsichtigem Arbeiten kann Ag_4O_3 zerfallen in $2\,Ag_2O + O$

[1]) Ber. 34, 749—755. — [2]) Ann. chim. phys. 9, 96 (1818). — [3]) Compt. rend. 90, 572; JB. f. 1880, S. 251. — [4]) Compt. rend. 132, 897—904; Ann. chim. phys. [7] 23, 52—62.

und Ag_2O_2 bei lebhafter Rk. noch weitgehender in $Ag_2 + O_2$. Die vielfachen Wirkungen des H_2O_2 erklären sich aus den exothermischen Eigenschaften des H_2O_2, dessen eigene Zers. $H_2O_2 = H_2O + O$ 21,7 cal. frei werden läßt, und diese Wärmemenge reicht für die Zers. des Silberoxyds aus. *Gthr.*

Adolf Baeyer und Victor Villiger. Über die Einwirkung des Hydroperoxyds auf Silberoxyd[1]). — Nach der ersten Veröffentlichung der Vff. über den vorliegenden Gegenstand hat Berthelot[2]) seine Ansicht über die Rk. zwischen Ag_2O und H_2O_2 sehr wesentlich geändert. Er nimmt die intermediäre Bildung von Ag_2O_2 an, das teils in Ag_2O und O zerfallen, teils mit Ag_2O zu Ag_4O_3 zusammentreten soll; das letztere soll dann nach 3 Stdn. vollkommen in Ag und Ag_2O zerfallen. Die Vff. weisen nun nach, daß überhaupt kein Körper, der Sauerstoff mit H_2SO_4 entwickelt, geschweige ein solcher von der Zus. Ag_4O_3 entsteht, sondern daß Berthelot wahrscheinlich ein carbonathaltiges Ag_2O verwendete, welches nach der Rk. mit H_2O_2 beim Behandeln mit H_2SO_4 noch CO_2 entwickelte. Die nach der ersten stürmischen Sauerstoffentw. bei der Rk. zwischen Ag_2O und H_2O_2 noch lange fortdauernde weitere Sauerstoffbildung ist vielmehr durch die Zers. einer übersättigten wäss. Sauerstofflsg. bedingt. Daß Berthelot in einer filtrierten Lsg. beim Erhitzen keine Sauerstoffentw. mehr wahrnehmen konnte, hat seinen Grund nur darin, daß durch die Filtration der Übersättigungszustand aufgehoben wird. *Ltm.*

Berthelot. Neue Versuchsreihen über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Silberoxyd[3]). — Um weitere Belege für die Entstehung der höheren *Silberoxyde* bei der Einw. von H_2O_2 auf Ag_2O zu gewinnen, prüft Vf. das thermochemische Verhalten des frisch gefällten Ag_2O gegen HNO_3, H_2SO_4 und Milchsäure (A) und des frisch gefällten, aber mit H_2O_2 vorbehandelten Ag_2O gegen die gleichen Säuren (B). Bei den Versuchen A tritt eine schnelle, rasch abfallende, bei den Versuchen B eine mäßige, schließlich sehr langsam werdende Temperaturerhöhung ein. Aus den Versuchen A berechnet sich die mol. Neutralisationswärme bei Verwendung von H_2SO_4 zu 18,75 cal., aus den Versuchen B zu 4,5 cal. Selbst wenn, was Vf. verneint, $^1/_3$ des Ag im Versuch B als metallisches Ag vorhanden wäre, würde die Neutralisationswärme immer noch 12,5 statt 4,5 cal. betragen. Hieraus ergibt sich, entgegen der Auffassung von v. Baeyer und Villiger[4]), gegen deren Einwände Vf. sich im besonderen wendet, daß bei der Einw. von H_2O_2 auf Ag_2O *höhere Oxydationsstufen des Ag* tatsächlich entstehen. Der Mißerfolg v. Baeyers scheint auf dessen Versuchsanordnung zurückzuführen zu sein. *Gthr.*

S. Tanatar. Über das sogenannte Silberperoxynitrat[5]). — Im Gegensatz zu Mulder und Haringa, sowie zu Šulc[6]), die dem bei der Elektrolyse von konz. $AgNO_3$-Lsgg. entstehenden kristallinischen Körper

---

[1]) Ber. 34, 2769—2774. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Compt. rend. 133, 555—569; vgl. Ann. chim. phys. [5] 21, 164; [7] 11, 217 und 23, 52; JB. f. 1880, S. 137; f. 1897, S. 471. — [4]) Vgl. das vorangehende Referat. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. 28, 331—336. — [6]) Daselbst 24, 305—313; JB. f. 1900, S. 498.

die Formel $AgNO_5 . 3 Ag_2O_2$ zuschreiben, schließt Vf. auf Grund einer erneuten Prüfung des Verhaltens, daß diesem Körper eine andere Formel zukommen müsse. Für diese Annahme spricht auch der Umstand, daß bei der Elektrolyse von wäss. AgF-Lsgg. ein Körper entsteht, der äußerlich dem „Silberperoxynitrat" sehr ähnlich ist und auch mehr Superoxydsauerstoff enthält als Ag_2O_2. Im Mittel aus 4 Analysen wurden 8,31 Proz. Superoxydsauerstoff und 8,38 Proz. AgF gefunden, wonach sich die Formel $Ag_{15}F_3O_{16}$ berechnet. Da man das Bestehen einer Sauerstoffsäure nicht annehmen kann, so scheint die Formel $4 Ag_3O_4 . 3 AgF$ oder $2 Ag_3O_4 . 1^1/_2 AgF$ zu gelten und die Annahme eines Ag_3O_4 berechtigt. Dem „Silberperoxynitrat" dürfte eine ähnliche Formel zukommen, und zwar $2 Ag_3O_4 . AgNO_3$. Bei der Elektrolyse von $AgNO_3$ entsteht anscheinend zuerst Ag_2O_3, das unter Abgabe von O in Ag_3O_4 übergeht. Digeriert man $2 Ag_3O_4 . 1^1/_2 AgF$ auf dem W.-Bade, so geht die Verb. in $2 Ag_3O_4 . AgF$ über. *Lg.*

W. A. Kistjakowsky. Untersuchungen über die Elektrochemie der Doppelsalze [1]). — Vf. erörtert in der Einleitung die modernen elektrochemischen Theorien und geht im experimentellen Teil zum Studium der Doppelsalze von AgJ mit $AgNO_3$ über, von denen manche Forscher behaupteten, daß nur $AgNO_3 . AgJ$ existiert, während andere nur die Existenz von $(AgNO_3)_2AgJ$ zuließen. Hellwig [2]) nahm an, daß bei Konzz. von 0,7- bis 2n-$AgNO_3$ sich $AgNO_3 . AgJ$ bildet, bei 2- bis 5n-$AgNO_3$ die Verb. $(AgNO_3)_2AgJ$ entsteht. Vf. suchte die Zus. der Doppelverbb. durch Analyse des Bodenkörpers festzustellen. Um die Reinheit des AgJ, nämlich die Abwesenheit von Alkalisalzen festzustellen, wurde es mit Cr_2O_3 an der Bunsenflamme geglüht. Das Cr_2O_3 geht nämlich nur dann bei diesem Erhitzen in CrO_3 über, wenn Alkali zugegen ist. Die Ggw. des „molekularen" Ag beschleunigt diese Oxydation, ohne daß dieses Ag in eine Umsetzung mit dem $K_2Cr_2O_7$ tritt. Um reines Cr_2O_3 im Gemisch mit mol. Ag zu erhalten, wurde das Salz $Ag_3Cr(C_2O_4)_3 + 4^1/_2 H_2O$ zers. Dann wurde festgestellt, daß beim Titrieren der Doppelverbb. mit Rhodanammonium das AgJ nicht an der Umsetzung teilnimmt und nur das $AgNO_3$ reagiert. — Vf. fand, daß reine Doppelsalze am Boden von Lsgg. bis 3,5 n-$AgNO_3$ nur dann erhalten werden, wenn Erwärmen vermieden wird. In mehr als 3,5 n-$AgNO_3$-Lsgg. schm. beim Erwärmen der Bodenkörper, und die auf den Boden sinkende Substanz besteht hauptsächlich aus $(AgNO_3)_2AgJ$. Die vom Vf. ausgeführten Analysen der Bodenkörper, welche bei 17 bis 18° erhalten wurden, zeigten, daß in $AgNO_3$-Lsgg. bis 0,71-normal am Boden AgJ liegt, von 0,72- bis 1,6-normal $AgNO_3 . AgJ$ und von 1,70- bis 6,5-normal das Salz $(AgNO_3)_2AgJ$. Nun hat Hellwig gezeigt, daß bei der Zerlegung des geschmolzenen Doppelsalzes $(AgNO_3)_2AgJ$ durch den galvanischen Strom sich das komplexe Jon $\overset{+}{Ag_3J}$ bildet. Dasselbe fand Vf. auch für die Lsgg. Es wurde die EMK einer Konzentrationskette aus 2 gleichstarken $AgNO_3$-Lsgg. bestimmt, von denen eine mit AgJ gesättigt war, bei Anwendung von Ag-Elektroden. Die Versuche zeigten,

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 33, 480—496 u. 592—621. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 25, 117; JB. f. 1900, S. 500.

daß die Lösungstension des Ag durch die Ggw. von AgJ in der $AgNO_3$-Lsg. erhöht wird, d. h. daß die Zahl der freien Ag-Ionen abnahm nach der Rk. $2\overset{+}{Ag} + AgJ = \overset{+}{Ag_3}J$. Die erhaltenen Potentialdifferenzen (0,0016 bis 0,0036) entsprachen den von Nernst für Konzentrationsströme berechneten Zahlen. Daraus folgt, daß das Doppelsalz $AgJ.AgNO_3$ die elektrochemische Struktur Ag_2J/NO_3 besitzt, ebenso folgt auch die Wahrscheinlichkeit der Existenz der basischen Salze Ag_3J/OH, Ag_3J/O usw. Ersetzt man J oder NO_3 durch andere Radikale, z. B. Cl, Br, CN, CNS usw., so erhält man analoge Salze, die für die Erklärung des photographischen Prozesses von großer Bedeutung sind. Vf. zeigte, daß die Ag-Salze einiger Farbstoffe, welche in der Photographie als Sensibilisatoren bekannt sind, mit $AgNO_3$ Doppelsalze bilden, d. h. Verbb. geben, welche dem Typus $Ag_nR/(NO_3)_m$ entsprechen. — Vf. untersuchte weiter die EMK der Kette Me/KCN/MeR/Me, weil zu erwarten war, daß diese Kraft, also die Stabilität der Doppelsalze, parallel der Verminderung der Zersetzungsspannung wachsen muß. Bei Mg, Al, In, Cd, H, Cu, Zn trifft das zu, aber nicht bei Pb, Ni, Hg, Ag, was wohl durch ihre Fähigkeit, komplexe Ionen zu bilden, zu erklären ist. — Ferner zeigt Vf. durch Messung der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen von $Ag_3Cr(C_2O_4)_3 + 4H_2O$, $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$ und $K_3Co(CN)_6$, daß das Gesetz von Hittorf-Kohlrausch auch bei komplexen Salzen zutrifft. *Lw.*

Hugh Marshall. Die Einwirkung von Silbersalzen auf Ammoniumpersulfatlösung[1]). — Eine Lsg. von *Kaliumpersulfat* gibt auf Zusatz von *Silbernitratlsg.* einen Niederschlag von Ag_2O_2, der sich bald weiter zers. Ag_2O_2 entsteht wahrscheinlich aus zuerst gebildetem Silberpersulfat nach: $Ag_2S_2O_8 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + Ag_2O_2$. Geringe Mengen einer $AgNO_3$-Lsg. erzeugen in überschüssiger ammoniakalischer Ammoniumpersulfat-Lsg. unter starker Wärmeentwickelung Stickstoff: $3(NH_4)_2S_2O_8 + 8NH_3 = 6(NH_4)_2SO_4 + N_2$. Offenbar wirkt $AgNO_3$ katalytisch. Bei Abwesenheit freien NH_3 ist die Rk. die folgende: $8(NH_4)_2S_2O_8 + 6H_2O = 7(NH_4)_2SO_4 + 9H_2SO_4 + 2HNO_3$; denn es läßt sich beim Erhitzen von Ammoniumpersulfatlsg. mit Ag_2SO_4 deutlich HNO_3 nachweisen. Silbersalze wirken ebenfalls katalytisch in Ggw. von Persulfaten, wenn es sich um Oxydation von Indigo und Chromsalzen handelt. Vielleicht könnte diese katalytische Eigenschaft der Silbersalze in der Technik und der Photographie angewendet werden, wenn Persulfat allein nicht wirksam ist. *Ltm.*

Koloman Emszt. Über die Silbersubhaloide[2]). — Behandelt man Cu_2Br_2 oder Cu_2Cl_2 bzw. Cu_2J_2 mit $AgNO_3$, so entstehen, wie O. Vogel[3]) beobachtete, grauschwarze Körper, die er als Silbersubhaloide ansieht, da die prozentuale Zus. mit den Formeln Ag_4Br_2, Ag_4Cl_2 und Ag_4J_2 übereinstimmt, und die Eigenschaften der Körper, z. B. das Verhalten gegen metallisches Hg, darauf schließen lassen, daß einheitliche Verbb. vorliegen. Vf. prüfte das Verhalten der nach Vogels Vorschrift dargestellten Substanzen nach und fand, daß HNO_3 die Hälfte des Ag löst,

[1]) Edinburgh R. Soc. Proc. **23**, 163—168; Ref. Chem. Centr. **72**, I, 559. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **28**, 346—354. — [3]) Photogr. Mitteil. **36**, 334—336.

während die andere Hälfte an Halogen gebunden bleibt, und daß beim Behandeln mit NH_3, sowie $Na_2S_2O_3$ nur Ag hinterbleibt. Beim Schütteln der vollkommen trockenen Substanzen löst Hg einen Teil des Ag, durch Schlämmen ändert sich die Zus., indem eine Anreicherung an Ag erfolgt. Durch Einw. des Lichtes erleiden die Körper eine Umwandlung, photographischer Entwickler bleibt ohne Wirkung auf sie. Das Ergebnis der Untersuchung spricht dafür, daß die nach dem Vogelschen Verfahren hergestellten Substanzen keine einheitlichen Verbb., sondern innige Gemenge von Ag und Silberhaloiden sind. *Lg.*

Jouniaux. Über die Reduktion des Chlorsilbers und die umgekehrte Reaktion. Wahre Gleichgewichte[1]). — Beim Erhitzen von *Silberpulver* mit trockenem HCl oder von geschmolzenem *AgCl* mit reinem H nähert sich der Wert für den Gehalt des jeweiligen Gasgemisches an HCl einem Grenzwert, der von der Versuchstemperatur abhängt. Bei höherer Temperatur gelangt man zu einem, beiden Systemen gemeinsamem wahren Gleichgewicht der Rk.: $AgCl + H \rightleftarrows HCl + Ag$. Mit wachsender Temperatur verschiebt sich dieses Gleichgewicht, indem die Menge des HCl-Gases steigt. Dies entspricht der Erfahrung, daß die Wärmetönung bei Reduktion von AgCl durch H negativ ist. Mit der Zunahme des Druckes nimmt gleichfalls in Übereinstimmung mit der thermodynamischen Theorie die HCl-Menge zu. Aus der Gleichgewichtsänderung berechnet Vf. die Differenz der mol. Bildungswärmen von HCl und AgCl zu 6790 cal. und vergleicht hiermit den von Berthelot thermochemisch gemessenen Wert, der 7000 cal. beträgt. Bei einem Anfangsdruck des H von 700 mm und einer Temperatur von 540° enthält das Gasgemisch im Gleichgewicht 95 Vol.-Proz. HCl. *Gthr.*

Berthelot. Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung über die Reduktion des Chlorsilbers durch Wasserstoff[2]). — Vf. weist darauf hin, daß Silber beim Erhitzen in H oder O gegen 550° langsam aufgelockert wird und wahrscheinlich ein Hydrid oder Oxyd entsteht, die bei dieser Temperatur entstehen und zerfallen. Es scheint, daß der Rk. des H auf AgCl die Bildung eines solchen Hydrids vorangeht. *Gthr.*

Jouniaux. Über die Einwirkung der Sonnenstrahlen auf Chlorsilber in Gegenwart von Wasserstoff[3]). — Wird gepulvertes *Chlorsilber* in einer H-atm. mit Sonnenlicht belichtet, so schwärzt sich das Pulver allmählich und nach 18 Monaten beträgt der Anteil im Gasgemisch an HCl 67,24 Proz. Die Bildung von HCl nimmt unter sonst gleichen Bedingungen mit der Größe der Oberfläche des Pulvers zu, die der Lichteinw. unterliegt. Bei Anwendung von genügend viel AgCl und längerer Belichtung läßt sich aller H in HCl überführen. Bei Anwendung von Ag und HCl läßt sich unter gleichen Bedingungen die umgekehrte Rk. nicht herbeiführen. Nach früheren Mitteilungen des Vf.[4]) beginnt die Rk. von HCl auf Ag schon bei 250°, während H auf AgCl erst von 400° an einwirkt. *Gthr.*

F. Kohlrausch und F. Dolezalek. Die Löslichkeit des Bromsilbers und Jodsilbers im Wasser[5]). — Bei den Versuchen waren weit-

[1]) Compt. rend. **132**, 1270—1272. — [2]) Daselbst, S. 1273; vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Compt. rend. **132**, 1558—1560. — [4]) Daselbst **129**, 883; JB. f. 1899, S. 786. — [5]) Berl. Akad. Ber. 1901, S. 1018—1023.

gehende Vorsichtsmaßregeln erforderlich. Die Präparate wurden durch Überdestillieren von HBr bzw. HJ in eine Lsg. von $AgNO_3$ hergestellt und vor dem Gebrauch lange Zeit ausgewässert. Die ausgeatmete CO_2 erwies sich von großem Einfluß, so daß sie mittels eines Schlauches entfernt werden mußte. Auch die Temperaturbestimmung verlangte große Sorgfalt, da 0,1° schon einen größeren Einfluß ausübt als das ganze gelöste AgJ. Durch einen geeigneten Abstand der Elektroden ließ sich der durch die Leitfähigkeit der festen Salze verursachte Fehler ausschalten. Die Messungen wurden bei rotem Licht ausgeführt. *Bromsilber.* Aus 6 Versuchspaaren ergab sich, daß das Leitvermögen des W. bei einer mittleren Temperatur von 21,1° durch die Auflösung um $0,075 . 10^{-6}$ wächst. Der mittlere Fehler der Einzelbestimmung ist $\pm 0,009 . 10^{-6}$ bzw. $0,007 . 10^{-6}$. Unter Berücksichtigung des Äquivalentleitvermögens 131 bei 21,1° ergibt sich der Sättigungsgehalt $0,57 . 10^{-6}$ Grammäquivalente im Liter oder 0,000107 g im Liter. Die Löslichkeit des AgBr wächst mit der Temperatur; zwischen 4 und 20° verursacht 1° ein durchschnittliches Ansteigen um 3,2 bzw. 4,8 Proz. des mittleren Wertes. Bei *Jodsilber* ließ sich nur die Zunahme der Leitfähigkeit des darüber geschichteten W., nachdem das AgJ 5 bis 10 Min. mit Hilfe einer Schüttelvorrichtung suspendiert gehalten worden war, bestimmen. Für die an sich geringe Einw. des Gefäßes wurde eine Korrektur von $0,0006 . 10^{-6}$ in der Stunde in Rechnung gesetzt. Bei einer mittleren Temperatur von 20,8° betrug der Zuwachs des Leitvermögens durch gelöstes AgJ im Mittel $0,0020 . 10^{-6}$, der mittlere Fehler der Einzelbestimmung belief sich auf $\pm 0,0004 . 10^{-6}$. Für das Gesamtresultat wird eine größere Genauigkeit nicht beansprucht. Aus dem Äquivalentleitvermögen des AgJ bei 20,8° und dem Werte $0,0020 . 10^{-6}$ ergibt sich die gelöste Menge $= 0,015 . 10^{-6}$ Grammäquivalente im Liter. Die von Kohlrausch und Rose früher gefundenen Werte sind zu hoch, ebenso die von Hollemann. *Lg.*

K. Drucker. Über die Löslichkeitsverhältnisse des Silbersulfats und des Mercurosulfats [1]). — Vf. führte eine Neubestimmung der bisher ermittelten Löslichkeitswerte aus, indem er W., bzw. Lsgg. von H_2SO_4 oder K_2SO_4 mit einem Überschusse des festen Salzes mehrere Wochen bei 25° durchschüttelte und in den Lsgg. Ag durch Titration mit Rhodanammonium, Hg als Hg_2Cl_2 gravimetrisch bestimmte.

	1. Hg_2SO_4			2. Ag_2SO_4	
	c	*L*		*c*	*L*
H_2O . . .		$11,71 . 10^{-4}$	H_2O . . .		$2,57 . 10^{-2}$
$^1/_2 H_2SO_4$.	0,0400	$8,31 . 10^{-4}$	$^1/_2 H_2SO_4$.	0,0200	$2,60 . 10^{-2}$
$^1/_2 H_2SO_4$.	0,1000	$8,78 . 10^{-4}$	$^1/_2 H_2SO_4$.	0,0400	$2,64 . 10^{-2}$
$^1/_2 H_2SO_4$.	0,2000	$8,04 . 10^{-4}$	$^1/_2 H_2SO_4$.	0,1000	$2,71 . 10^{-2}$
$^1/_2 K_2SO_4$.	0,2000	$9,05 . 10^{-4}$	$^1/_2 H_2SO_4$.	0,2000	$2,75 . 10^{-2}$
			$^1/_2 K_2SO_4$.	0,0200	$2,46 . 10^{-2}$
			$^1/_2 K_2SO_4$.	0,0400	$2,36 . 10^{-2}$
			$^1/_2 K_2SO_4$.	0,1000	$2,31 . 10^{-2}$
			$^1/_2 K_2SO_4$.	0,2000	$2,32 . 10^{-2}$

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 28, 361—363.

Die gefundenen Zahlen sind in der vorstehenden Tabelle zusammengestellt; c = Konz. der Zusätze, L = Löslichkeit in Moll. pro Liter. Die gefundenen Zahlen sind für W. höher als die älteren, was anscheinend darauf zurückzuführen ist, daß Ag_2SO_4 bei 25° um 10 Proz., Hg_2SO_4 um 20 Proz. leichter in W. l. ist als bei 18°. Daß K_2SO_4 die Löslichkeit des Hg_2SO_4 weniger herabsetzt als H_2SO_4, ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß wegen der Abwesenheit von H-Ionen das Hg_2SO_4 hydrolysiert wird. *Lg.*

Olaf Halvorsen in Löveid b. Skien, Norwegen. Verfahren zur Gewinnung von Gold aus goldhaltigem Sand vermittelst einer Flüssigkeit von mittlerem spezifischen Gewicht. [D. R.-P. Nr. 122355][1]). — Zur Gewinnung des *Au* aus Au führendem Sand wird dieser in die Schmelzen von Metallen und Legierungen eingetragen, die einen niedrigen Smp. mit hinreichend hoher D. vereinigen, z. B. die Legierungen von Wood oder Rose. Die tauben Sande steigen an die Oberfläche der Schmelze, die güldischen Gemengteile sinken zu Boden. *Gthr.*

Frederic William Martino in Sharrow, Sheffield, und Frederic Stubbs in Edegate, Sheffield. Verfahren zur Fällung von Gold aus Chlorid- oder Bromidlösungen. [D. R.-P. Nr. 121800][2]). — In die *Au-Lsg.* wird — erforderlichenfalls nach Entfernung von freiem Cl oder Br — *Acetylen* eingeleitet oder in der Lsg. selbst aus CaC_2 entwickelt. *Gthr.*

Eugen Ackermann. Die Goldindustrie an der Grenze des Staates Para im nördlichen Brasilien[3]). — Vf. warnt davor, große Hoffnungen auf den *Gold*gewinn in dem bezeichneten Gebiete zu setzen, da das Klima ungesund, der Lebensunterhalt teuer und der Transport durch vielfache Stromschnellen schwierig ist. Nur der Staat kann hier wirksamen Wandel schaffen; aber da die Aufteilung des Gebietes zwischen Brasilien und Frankreich noch nicht erfolgt ist, herrscht auch hierin Unsicherheit. Da das Au vielfach in äußerst fein verteiltem Zustande vorkommt, ist es mit Handwäscherei nur möglich, 30 bis höchstens 60 Proz. des Gehaltes auszubringen. Nur höchst zweckmäßige maschinelle Einrichtungen erlauben eine rationelle Ausbeutung. Immerhin ist das Gebiet sehr goldreich. Zum Schluß gibt Vf. einen zahlenmäßigen Nachweis der Goldproduktion in jener Gegend. *Ltm.*

L. Holborn und A. Day. Über den Schmelzpunkt des Goldes[4]). — Der Smp. des Au war von den Vff. bereits früher[5]) nach der sogenannten „Drahtmethode" bestimmt worden, indem sie einen etwa 1 cm langen Golddraht in die Lötstelle des Thermoelementes einschmolzen und die Thermokraft im Augenblicke des Durchschmelzens beobachteten. Bei diesen Versuchen wurde die sogenannte „Tiegelmethode" angewandt, indem der Temperaturverlauf beim Schmelzen bzw. Erstarrenlassen größerer Mengen Gold (450 g) im Graphit- und Porzellantiegel verfolgt wurde. Als Gesamtmittel ergab sich der Wert 1063,5°. Die Zeitkurven verlaufen beim Einleiten von O und selbst bei Zutritt der Luft vielfach

---

[1]) Patentbl. 22, 1165. — [2]) Daselbst, S. 1035; vgl. auch JB. f. 1900, S. 503. — [3]) Chemikerzeit. 25, 25—26. — [4]) Ann. Phys. [4] 4, 99—103; Sill. Amer. J. [4] 11, 145. — [5]) Ann. Phys. 2, 523.

unregelmäßig, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, daß das schm. Metall O aufnimmt. Der Einfluß dieser Erscheinung ist übrigens gering und übersteigt nicht die sonstigen Beobachtungsfehler. Eine Bestimmung des Smp. des für diese Versuche angewandten Au nach der „Drahtmethode“ gab einen nur um + 0,4° abweichenden Mittelwert. Wegen ihres geringen Bedarfs an Au — nur 0,03 g — empfiehlt sich die letztere Methode bei der Eichung von Thermoelementen. *Lg.*

Richard Zsigmondy. Die hochrote Goldlösung als Reagens auf Kolloide[1]). — Es hat sich gezeigt, daß meist das hochrote *Hydrosol des Goldes* gegen Elektrolyteinflüsse beständiger wird, d. h. seine Farbe nicht oder langsamer verändert, wenn ihm andere Kolloide beigemengt werden, während ohne diese Zusätze durch Elektrolyte die rote Farbe sofort in Violett und Blau umschlägt. Da sich nun verschiedene Kolloide verschieden in dieser Beziehung verhalten, hat der Vf. quantitativ diese Unterschiede studiert und nennt *Goldzahl* eines Kolloids diejenige Anzahl von mg Kolloid, welche eben nicht mehr ausreicht, um 10 ccm einer gut bereiteten, hochroten Goldlsg. von 0,0053 bis 0,0058 Proz. Au-Gehalt vor dem sofortigen oder kurze Zeit nach Zusatz von 1 ccm NaCl-Lsg. von der D. 1,07 eintretenden Farbenumschlag in Violett oder dessen Nuancen zu bewahren. Danach kann man 4 Klassen von Kolloiden unterscheiden: 1. Mit der Goldzahl 0,005 bis 0,1 die wirksamsten Kolloide, wie Leim, Caseïn, Hausenblase usf. 2. Mit der Goldzahl 0,1 bis 10: Gummi arabicum, Eieralbumin, Tragant usw. 3. Mit der Goldzahl 10 bis etwa 500 wenig wirksame Kolloide, wie Dextrin, Kartoffelstärke usf. 4. Mit der Goldzahl ∞ unwirksame Kolloide, wie Kieselsäure, Wasserglas, Quittenschleim. Das Kolloid soll, da dessen Konz. von Einfluß auf das Resultat ist, stets in solcher Konz. zugesetzt werden, daß einige Zehntel ccm zur Bestimmung der Goldzahl genügen. Auch das Alter der Kolloidlsg. ist von Einfluß auf die Goldzahl, indem mit der Zeit dieselbe wächst. Oft ändert sich auch bei verschiedener Bereitungsweise der Kolloidlsg. die Goldzahl beträchtlich. Nur ein peinlich hergestelltes, hochrotes Goldhydrosol ist zur Bestimmung der Goldzahl verwendbar. Die Feststellung der Goldzahl kann bei vielen wissenschaftlichen und technischen Untersuchungen eventuell auch über Verfälschungen und Qualitätsunterschiede wichtige Aufschlüsse geben. *Ltm.*

Berthelot. Neue Untersuchungen über die Legierungen von Gold und Silber und über verschiedene andere aus ägyptischen Gräbern stammende Gegenstände[2]). — Vf. berichtet über die Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Metalle des Altertums[3]) und teilt die Ergebnisse der Untersuchung reinen und legierten *Goldes* aus ägyptischen Gräbern, insbesondere von gehämmertem Goldmetall (Blattgold) mit, das zur Vergoldung des Schmuckes der Mumien diente. Weiterhin werden mitgeteilt die Analysen eines wohlriechenden Harzes (kolophoniumartig), von Glasscherben und Kupfergegenständen aus ägyptischen Grabstätten. *Gthr.*

J. H. Gladstone. Das von den alten Ägyptern verwendete Gold[4]). — Vf. hatte Gelegenheit, aus den Königsgräbern der I. Dynastie her-

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 40, 697. — [2]) Compt. rend. 132, 1282—1286. — [3]) Vgl. JB. f. 1900, S. 505. — [4]) Chem. News 83, 13.

rührende Goldfolie zu prüfen, deren Analyse er im Anschluß an die Abhandlung Berthelots[1]) zusammen mit dem Ergebnis der Untersuchung einiger bereits früher analysierter Goldproben aus der Zeit der VI. und XVIII. Dynastie veröffentlicht. Ein Teil der Folie war mit einer Kruste von AgCl, das sich unter der Einw. des Lichtes geschwärzt hatte, bedeckt. Es liegt hier anscheinend ein Fall einer langsamen Diffusion einer Komponenten der Legierung, des Ag, vor. Dieses ist an der Oberfläche durch die Berührung mit Cl-haltigem Sand in AgCl übergegangen. *Lg.*

Ernest A. Smith. Das Probieren komplexer Golderze[2]). — Eine für sämtliche goldhaltige Mineralien gültige Vorschrift zur Bestimmung des Au auf trockenem Wege läßt sich nicht geben; das anzuwendende Verfahren muß sich nach dem chemischen Charakter des jeweils vorliegenden Minerals richten. In der Abhandlung sind die gebräuchlichen Verfahren unter besonderer Berücksichtigung der folgenden Mineralien ausführlich behandelt: Basische Oxyde enthaltende Mineralien, Pyrite, arsen-, antimon-, kupfer-, blei-, zink-, tellur- und wismuthaltige Mineralien. *Lg.*

Joseph W. Richards. Die Messung der Gold- und Silberkörner bei quantitativen Lötrohrproben[3]). — Vf. beschreibt eine von ihm verbesserte Konstruktion des Harkort-Plattnerschen Maßstabes zur Bestimmung des Durchmessers und Gew. kleinerer Au- und Ag-Körner. Bei diesem App. wird das Gew. des Kornes dadurch ermittelt, daß man dieses an diejenige Stelle des Maßstabes bringt, an der das Korn bei Beobachtung unter der Lupe von den beiden konvergierenden und mit entsprechender Teilung versehenen Linien tangiert wird. Die Ablesung wird bei dem vom Vf. empfohlenen App. dadurch erleichtert, daß man das Korn zwischen zwei konvergierende Metalleisten gleiten läßt. Der Abhandlung sind zwei Tabellen beigegeben: nach der einen läßt sich aus dem am App. abgelesenen Durchmesser das Gew. sowohl der Au- wie der Ag-Körner ermitteln, aus der anderen ist die D. der Au-Ag-Legierungen zu ersehen. *Lg.*

Johnson und Söhne. Bestimmung von Gold in Goldnatriumchlorid. (The assay of gold sodium-chloride.[4]) — In Anschluß an die Bemerkungen Keblers[5]) teilen Vff. das von ihnen angewandte Verfahren mit, das darin besteht, daß das Au aus der wäss. Lsg. des Salzes durch SO_2 gefällt wird. Der Verlust, der bei diesem Verfahren entsteht, wurde durch Kontrollversuche, bei denen man von reinem Au ausging, bestimmt, so daß eine Korrektur angebracht werden kann. Die Resultate sind in der zweiten Decimale noch zuverlässig. *Lg.*

Felix Lengfeld. Über Goldhaloide[6]). — Die Abhandlung enthält einige Beiträge zur Kenntnis der Au-Halogenverbb. Erhitzt man $AuCl_3$ einige Zeit auf 175°, so geht es vollständig in *Goldchlorür* über, oberhalb dieser Temperatur verläuft der Zerfall schneller. In W. und verd. HNO_3 ist AuCl unl., konz. HNO_3 führt es in $AuCl_3$ + Au über.

---

[1]) Compt. rend. **131**, 461—463; vgl. JB. f. 1900, S. 505. — [2]) Chem. News **84**, 62—64, 74—75, 89—90, 98—100, 134—135. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **23**, 203—212. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. **20**, 210. — [5]) Vgl. JB. f. 1900, S. 509. — [6]) Amer. Chem. J. **26**, 324—332.

Mit A., Ä. und Aceton zerfällt es langsam, indem $AuCl_3$ in Lsg. geht. Beim Versetzen einer Lsg. von AuCl in NH_3 mit HNO_3 bildet sich ein dem AgCl ähnlicher Niederschlag, der mit W. zu $AuCl_3$ und Au zerfällt. Mit KBr setzt sich AuCl nach der Gleichung um: $4KBr + 12AuCl = KAuBr_4 + 3KAuCl_4 + 8Au$. *Goldbromür* verhält sich dem Chlorür ähnlich. In KCN ist es ohne Zers. l. Mit KBr sowie HBr gibt es $KBrO_4$ bzw. $HBrO_4$ und Au. Chloride und HCl wirken in demselben Sinne, jedoch langsamer. *Goldbromürbromid*, Au_2Br_4, über dessen Existenz Zweifel bestanden, entsteht, wenn völlig trockenes, fein verteiltes Au bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssigem Br behandelt wird. Dabei nimmt Au schnell diejenige Menge Br auf, die der Formel Au_2Br_4 entspricht, bei längerem Behandeln mit Br bildet sich anscheinend $AuBr_3$. *Goldchloridchlorwasserstoffsäure.* Die Verb. $HAuCl_4 . 3H_2O$ wird erhalten, wenn man die wäss. Lsg. über H_2SO_4, $CaCl_2$ oder KOH trocknet; sie ist verhältnismäßig beständig und verliert W. nur unter Zers. Die Existenz einer mit 2 oder 4 Moll. W. kristallisierenden Verb. ist unwahrscheinlich oder wenigstens nicht erwiesen. Lufttrockene *Goldbromidbromwasserstoffsäure* enthält 6 Moll. H_2O, während Thomsen[1]) der Verb. 5 Moll. zuschreibt. Beim Stehen über Trockenmitteln verliert sie 3 Moll. H_2O, die sie beim Stehen an der Luft wieder aufnimmt. $HAuBr_4 . 6H_2O$ löst sich in Chlf. und Ä. und wird beim Verdunsten der Lsg. unverändert wieder abgeschieden. *Silbersalze der Goldchloridchlorwasserstoffsäure.* Die Umsetzung von $HAuCl_4$ mit Ag-Salzen kann nach folgenden Gleichungen verlaufen:

$$HAuCl_4 + AgX = AgAuCl_4 + HX,$$
$$4HAuCl_4 + 4AgX = 4AgCl + AuX_3 + HX + 3HAuCl_4,$$
$$HAuCl_4 + AgX = AuCl_3 + AgCl + HX.$$

Fügt man zu einer Lsg. von $HAuCl_4$ in der Kälte $AgNO_3$ in äquimol. Menge, so bildet sich ein gelber Niederschlag, der fast augenblicklich dunkel wird. Aus der Untersuchung des gewaschenen Prod., sowie dem Verhältnis des in der Lsg. befindlichen Au und Cl ist zu ersehen, daß wenigstens 2, wahrscheinlieh alle 3 Rkk. nebeneinander verlaufen. *Lg.*

Fernand Meyer. Über die Verbindungen des Goldes mit Chlor[2]). — Vf. konnte durch neue Versuche ermitteln, daß man eine gegebene Menge *Gold* quantitativ durch Auflösen in flüssigem, erwärmtem Cl in *Goldchlorid*, $AuCl_3$, überführen kann, das in schönen weinroten, stark hygroskopischen Kristallen in der Kälte auskristallisiert. Durch das Studium der Dissoziation des $AuCl_3$ stellt Vf. sicher, daß es nur eine Verb. gibt, die weniger Cl enthält als $AuCl_3$, und daß dies das *Goldchlorür*, AuCl, ist. *Gthr.*

A. Carnot. Über die Gold- und Silbertelluride der Gegend von Kalgoorlie (West-Australien[3]). — Vf. berichtet über die Analyse einiger *Gold-* und *Silbertelluride* aus Kalgoorlie in Australien und beschreibt als neues Mineral, dem er den Namen *Coolgardit* gibt, ein Gold-, Silber-,

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 13, 337. — [2]) Compt. rend. 133, 815—818. — [3]) Daselbst 132, 1298—1302.

Quecksilbersesquitellurid von der Zus. $(Au.Ag.Hg)_2Te_3$. Die anderen Mineralien ähneln in ihrer Zus. dem *Sylvanit* $(Au.Ag)Te_2$, dem *Calaverit* und dem *Kalgoordit*, $(Au.Ag.Hg)_2Te$. Der Au-Gehalt der Mineralien liegt zwischen 23,15 bis 37,06 Proz., der Ag-Gehalt zwischen 4,71 bis 43,31 Proz., der Te-Gehalt zwischen 31,58 bis 60,45 Proz., der Hg-Gehalt zwischen 0 bis 3,70 Proz. *Gthr.*

Platingruppe.

Jas. Lewis Howe. Zur Kenntnis der Rutheniumverbindungen. IV. Die Chloride[1]). — Es gibt zwei Reihen von Rutheniumchlorid-Doppelsalzen, $RuCl_3.2MCl$ und $RuCl_4.2MCl$. Von diesen hat Vf. die Rb- und Cs-Verbb. dargestellt, sowie einige Zwischenglieder zwischen den vom Tetroxyd und vom Tetrachlorid abzuleitenden Doppelsalzen von der Formel $RuO_2Cl_2.2MCl$. Das RuO_4, welches als Ausgangsmaterial diente, gewann Vf. durch Auflösung der durch Erhitzen des Metalles mit Na_2O_2 erhaltenen Schmelze. Man treibt durch einen starken Cl_2-Strom das RuO_4 als goldgelben Dampf aus, und zwar vollständig, wenn man zum Schluß bis zum Sieden erhitzt. RuO_4 gibt mit HCl in der Kälte eine orangerote Lsg., die beim Stehen oder Erwärmen Cl_2 entwickelt und dabei dunkelrot wird. Hinzufügung von Alkalichlorid gibt Veranlassung zu der Bildung der Verbb.: *Cäsiumrutheniumtrichlorid*, $Cs_2RuCl_5H_2O$, braune rhombische Kristalle. *Rubidiumrutheniumtrichlorid*, $Rb_2RuCl_5H_2O$, dem vorigen ähnlich. Ferner ließen sich noch die folgenden *komplexen* Salze darstellen: $3CsCl.2RuCl_3.3H_2O$, ein braunes Kristallpulver; $3CsCl.2RuCl_3H_2O$, schwarze Oktaëder; $5CsCl.3RuCl_3H_2O$, schokoladenbraunes Pulver; ob das wirklich Verbb. sind, läßt Vf. dahingestellt. Wenig HCl und viel Alkalichlorid geben mit RuO_4 *Oxychlorruthenate:* $RuO_4 + 4HCl + 2KCl = 2KClRuO_2Cl_2 + 2H_2O$. Die Salze *Cäsiumoxychlorruthenat* und *Rubidiumoxychlorruthenat* $(Rb_2RuO_2Cl_4)$ sind dunkel purpurrote Kristalle und lösen sich in kalter HCl mit rosenroter Farbe, die bei Verdünnung gelb wird; W. zers. sie sofort unter Bildung eines schwarzen Prod., ebenso HNO_3 und H_2SO_4, wobei Geruch nach RuO_4 oder O_3 auftritt. Kochen mit konz. HCl gibt Doppelchloride nach der Formel: $2CsClRuO_2Cl_2 + 4HCl = 2CsClRuCl_4 + 2H_2O$. Das *Cäsiumchlorruthenat*, (Cs_2RuCl_6), und das *Rubidiumchlorruthenat* sind dunkelrote Kristalle, die beim Erhitzen mit W. eine dunkelbraune Lsg. geben und sich teilweise zers. Ein Tropfen HCl gibt der Lsg. eine tief purpurrote Farbe, was zur qualitativen Erkennung von vierwertigem neben dreiwertigem Ru dienen kann. Kocht man eine sehr verd. schwach salzsaure Lsg. von $RuCl_4$ mit A., so entsteht ein rosenrotes Salz, wahrscheinlich *Cäsiumaquochlorruthenat*, $2CsClRu(H_2O)Cl_3$. Dasselbe Salz läßt sich auch elektrolytisch aus Trichlorid gewinnen. Red. man $RuCl_3$, so entsteht eine blaue Lsg., die wahrscheinlich das Bichlorid, $RuCl_2$, enthält. Es ließ sich zwar nicht isolieren, doch war das Cäsiumdoppelsalz zu erhalten. Fügt man zu der elektrolysierten blauen Lsg. CsCl hinzu, so entsteht ein Doppelsalz

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 23, 775—788.

von der wahrscheinlichen Zus. $3\,CsCl.2\,RuCl_2.2\,H_2O$. Es ist ein grünlicher Niederschlag, der sehr große Reduktionskraft hat. *H. D.*

A. Piccini und L. Marino. Über die Alaune des Rhodiums[1]). — Rhodiumalaune erhält man, wenn man eine Natriumrhodiumsesquichloridlsg. mit KOH in ungenügender Menge versetzt, den Niederschlag in verd. H_2SO_4 löst und die hellgelbe Lsg. mit dem betreffenden Alkalisulfat fällt, wieder in ungenügender Menge; die letztere Fällung gibt die kristallinischen Alaune. *Rhodiumcäsiumalaun*, $CsRh(SO_4)_2.24\,H_2O$, bildet kleine gelbe Oktaëder vom Smp. 110 bis 111°, wl. in kaltem W., ll. in warmem. *Rhodiumrubidiumalaun*, $RbRh(SO_4)_2.24\,H_2O$, ist leichter l. als das vorige Salz. Gelbe Kristalle, Smp. 108 bis 109°. *Rhodiumkaliumalaun*, Oktaëder, im W. sll.; das Salz kristallisiert schwer, die Kristalle fielen aus der sirupdicken Lsg. erst bei 5° in geringen Mengen aus. *Rhodiumammoniumalaun*, orangegelbe, in W. sll. Kristalle. *Rhodiumthalliumalaun*, gelbe Kristalle, in W. sll. Die Alaune haben alle dieselbe Zus., entsprechend der Formel $Rh_2O_3\,3\,SO_3 + Me_2OSO_3 + 24\,H_2O$. — In einem Anhang empfehlen Vff. zur *Trennung von Iridium und Rhodium* die Fällung des Rh als schwer l. Cäsiumalaun. *H. D.*

Thomas Andrews. Mikrokristallinische Struktur des Platins[2]). — Vf. hat einen Pt-Regulus mit Königswasser angeätzt und mikroskopische Photographien angefertigt. Er gibt die Bilder und bespricht das Aussehen. Die Struktur des Pt ähnelt derjenigen des Ag und Au. *H. D.*

Berthelot. Über die ägyptischen Metalle: Untersuchung eines Metallkästchens und seiner Inschriften[3]). — Vf. hat an einem Metallkästchen aus Theben Platinverzierungen gefunden. Dieselben waren mittels eines Gemenges aus PbO, CuO und Öl aufgeklebt. *H. D.*

Adolf Berthold. Methode zur Verarbeitung von Platinrückständen[4]). — Die ganzen Abfälle, soweit sie nicht als Lsg. vorhanden sind, werden mit Königswasser gelöst, eingedampft, mit heißem W. aufgenommen, mit Zinkstaub unter Zufügung von HCl red. Die reduzierten Metalle werden mit HCl-Lsg. tüchtig ausgekocht, bis zum Verschwinden der Cl-Rk. ausgewaschen und filtriert. Lassen sie sich nicht gut filtrieren, so glüht man sie, wodurch der Platinmohr leicht filtrierbar wird. *H. D.*

E. Leidié. Über eine neue Methode zur Trennung der das Platin begleitenden seltenen Metalle[5]). — Bereits nach anderer Quelle besprochen[6]). *H. D.*

Leidié und Quennessen. Bestimmung des Platins und Iridiums in den Platinmetallen[7]). — Vff. empfehlen folgende Methode zur Pt-Bestimmung, die auch zur Gewinnung von Pt im großen benutzt werden kann. Man löst das Mineral in $HNO_3 + HCl$, dampft das Filtrat ein und löst in W. Man versetzt mit $NaNO_2$ und Na_2CO_3, filtriert die Lsg. heiß; die Metalle außer den Pt-Metallen bleiben auf dem Filter. Aus der Lsg. entfernt man Os und Ru durch Einleiten von Cl_2 in die

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **27**, 62—71. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. **69**, 433—435. — [3]) Ann. chim. phys. [7] **23**, 5—32; Compt. rend. **132**, 729—732. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. **14**, 621—622 (1901). — [5]) Bull. soc. chim. [3] **25**, 9—15; J. Pharm. Chim. [6] **13**, 18. — [6]) Compt. rend. **131**, 888—891; JB. f. 1900, S. 509. — [7]) Bull. soc. chim. [3] **25**, 840—842; J. Pharm. Chim. [6] **14**, 351.

auf 80° erwärmte Lsg.; sie gehen als flüchtige Peroxyde fort. Nachdem die Chloride nun wieder durch $NaNO_2$ in Nitrit verwandelt sind, fällt man Rh und Ir mittels NaCl als unl. Doppelnitrite. Um nun noch Pd und Pt zu trennen, überführt man die Salze wieder durch HCl in Chloride, red. durch Formaldehyd, löst die Metalle in Königswasser, red. $PdCl_4$ zu $PdCl_2$ und fällt das Pt mittels NH_4Cl. Einen Teil der Lsg. kann man nach dem Austreiben von Os und Ru gleich mit NH_4Cl versetzen, wodurch das Ir ausfällt und nach Reduktion mittels H_2 bestimmt werden kann. *H. D.*

J. W. Mallet. Die Bildung von Platintetrachlorid durch Einwirkung von Salzsäure auf mit Luftsauerstoff gesättigten Platinmohr[1]). — Vf. stellte den Mohr durch Reduktion von $PtCl_4$ mittels Formalin her und trocknete ihn an der Luft. Behandeln mit HCl-Lsg. gab zuerst $PtCl_4$, doch hörte die Bildung bei längerem Behandeln mit HCl auf (nämlich nachdem das durch den Luftsauerstoff gebildete Platinoxyd oder -oxydul verbraucht war. Ref.). *H. D.*

A. Miolati und J. Bellucci. Über die Pentachlorplatinsäure[2]). — Bereits nach anderer Quelle besprochen[3]). *H. D.*

A. Miolati und J. Bellucci. Über das Platintetrabromid[4]). — Bereits nach anderer Quelle besprochen[5]). *H. D.*

M. Vèzes. Über komplexe Platinsalze. IV. Oxalonitrite der Erdalkalimetalle[6]). — Vf. hat früher[7]) das K-Salz der *platooxalsalpetrigen Säure*, $H_2PtC_2O_4(NO_2)_2$, hergestellt, das er jetzt als Ausgangsmaterial für die Erdalkalisalze dieser Säure benutzt. Die Einw. der Chloride von Ca, Sr und Ba auf die Lsg. des Salzes scheint in gleicher Weise zu verlaufen, doch sind die Salze der ersten beiden in wäss. Lsg. unbeständig und ließen sich deshalb nicht in Kristallform erhalten. Wohl aber gelang dies beim Ba-Salz. Je nach den Versuchsbedingungen erhält man verschiedene Prodd. Fügt man 1 Mol. $BaCl_2$ zu 1 Mol. des K-Salzes, so bildet sich goldgelb kristallisierendes $BaPtC_2O_4(NO_2)_2$, *Baryumplatooxalonitrit*, in der Kälte; in der sd. Lsg. fällt jedoch Ba-Oxalat aus, ($BaC_2O_4H_2O$), und in der Lsg. bleibt $K_2PtCl_2(NO_2)_2$, *Kaliumplatodichloridnitrit*, welches beim Eindampfen auskristallisiert. Fügt man nur $^1/_2$ Mol. $BaCl_2$ zu 1 Mol. des K-Salzes, so bildet sich in der Kälte, sowie auch bei 80° eine gelbe Lsg., aus der nach einigen Stunden gelbbraune Prismen der Formel $K_2BaPt_2(C_2O_4)_2(NO_2)_4 . 4H_2O$ (*Baryumkaliumplatooxalonitrit*) ausfallen. *H. D.*

A. Werner und K. Dinklage. Über nitrilopentachloroosmiumsaure Salze und die Konstitution der Osmiamsäure[8]). — Die Salze der Osmiamsäure haben nach Joly und Brizard die Zus. $KOsNO_3$. Joly schreibt ihnen die Konstitution $\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{RO}\!\!>\!Os{-}NO$ zu, nimmt also an, daß der N an O gebunden ist. Nun haben Vf. gefunden, daß durch Einw. von HCl auf das K-Salz die rote Verb. $(OsNCl_5)K_2$ entsteht, in der also die Stickstoffgruppe von O frei ist; die Säure H_2OsNCl_5, von der

[1]) Amer. Chem. J. 25, 430. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 24, 209—221. — [3]) Vgl. JB. f. 1900, S. 514. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 24, 222—229. — [5]) Vgl. JB. f. 1900, S. 515. — [6]) Bull. soc. chim. [3] 25, 157—165. — [7]) Daselbst [3] 21, 481; JB. f. 1899, S. 798 ff. — [8]) Ber. 34, 2698—2703.